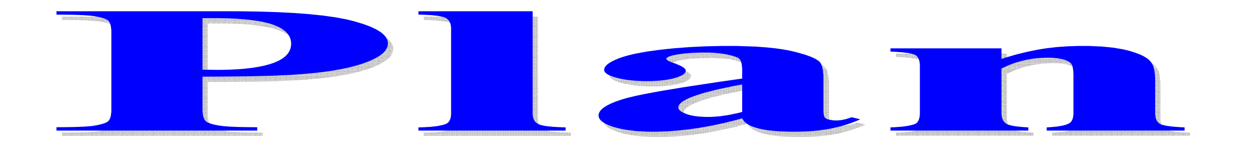

جامعة الحسن الثاني
المحمدية الدار البيضاء
UNIVERSITE HASSAN II
MOHAMMEDIA CASABLANCA
UNIVERSITE HASSAN II-MOHAMMEDIA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'Sik
Département de Chimie
faculté des Sciences BEN M'SICK
Filière Sciences de la matière Chimie S3
Diagrammes
de phases
http://netfaculte.blogspot.com
3ème SEMESTRE
Resp. : Saïd BENMOKHTAR


Plan

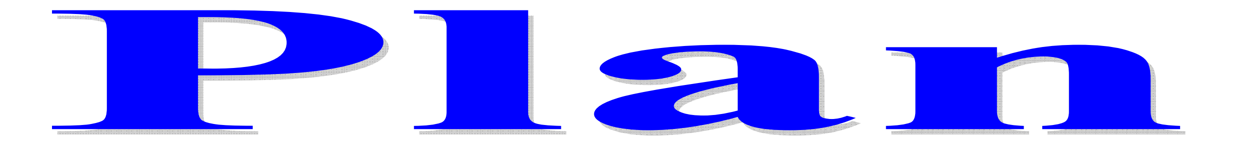
Plan

I- Notion de phase



I- Notion de phase

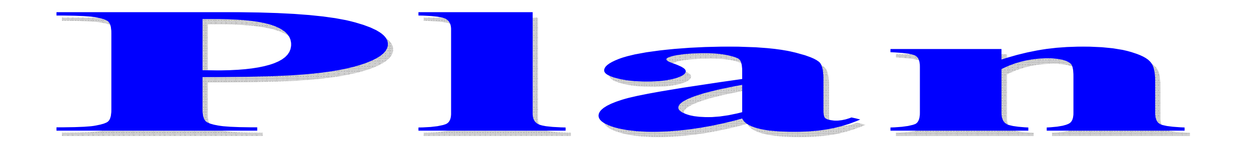
II- Variance d'un système



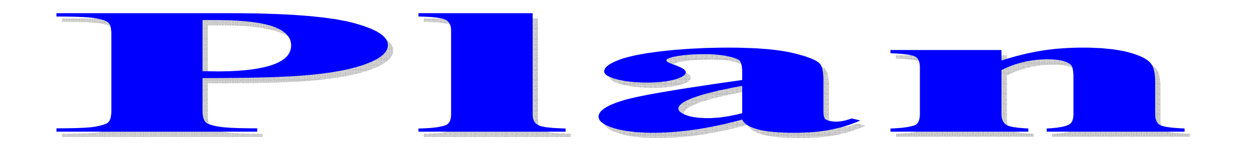
I- Notion de phase

II- Variance d'un système

III- Diagramme de composition



Pr.Said BENMOKHTAR



I- Notion de phase

II- Variance d'un système

III- Diagramme de composition

IV- Analyse thermique

V- Les différents types de diagrammes solide-liquide

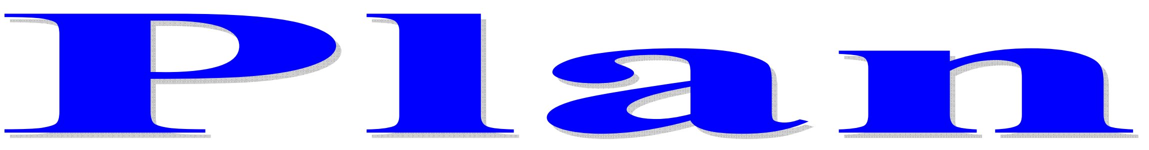
Pr.Said BENMOKHTAR



Pr.Said BENMOKHTAR



Pr.Said BENMOKHTAR



I- Notion de phase

II- Variance d'un système

III- Diagramme de composition

IV- Analyse thermique

V- Les différents types de diagrammes solide-liquide

A- Diagramme avec miscibilité totale à l'état solide

B- Diagramme avec non-miscibilité à l'état solide

VI- Représentation des équilibres d'un mélange ternaire

Pr.Said BENMOKHTAR

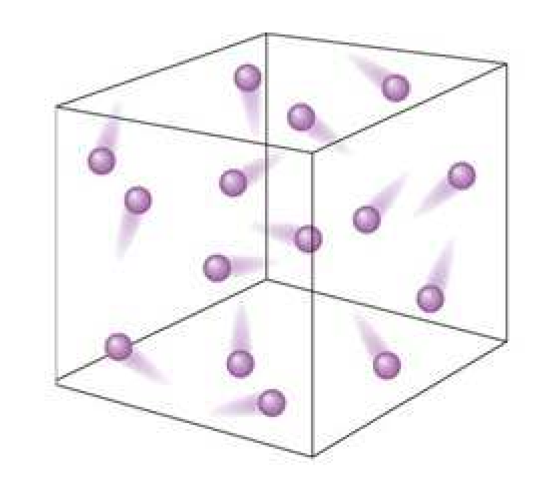
I

Notion de phase

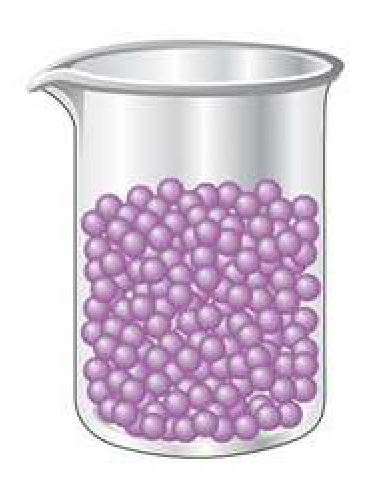
Pr.Said BENMOKHTAR

Phase

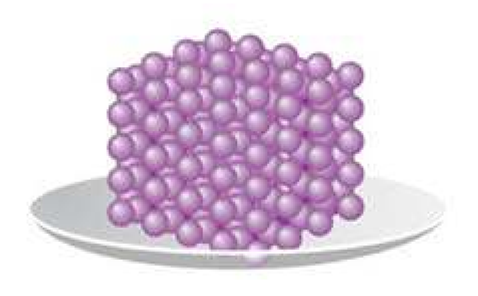
Les substances se présentent sous trois états physiques distincts : la phase gazeuse, la phase liquide et la phase solide.



Substance pure gazeuse



Substance pure liquide



Substance pure solide

Les trois phases se distinguent par l'espacement et la mobilité des molécules.

Les transitions entre les phases

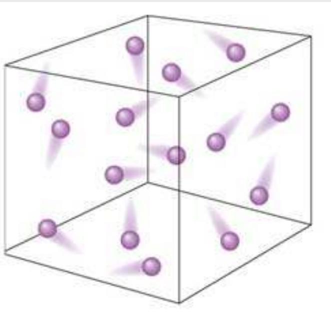
L'état d'une substance dépend de la température et de la pression auxquelles elle est soumise.

À haute température et à basse pression, toutes les substances sont gazeuses.

Des variations de température et/ou de pression entraînent des changements de phase.

Liquefaction

Vaporisation



Sublimation

Condensation

Solidification

Fusion



Un diagramme de phases est une expression utilisée en thermodynamique. Elle indique une représentation graphique, généralement à deux ou trois dimensions, représentant les domaines de l’état physique d’un système, en fonction de variables.

Le diagramme de phases d’une substance pure

On peut illustrer sur un diagramme l’état d’équilibre d’une substance pure sous certaines conditions de pression et de température.

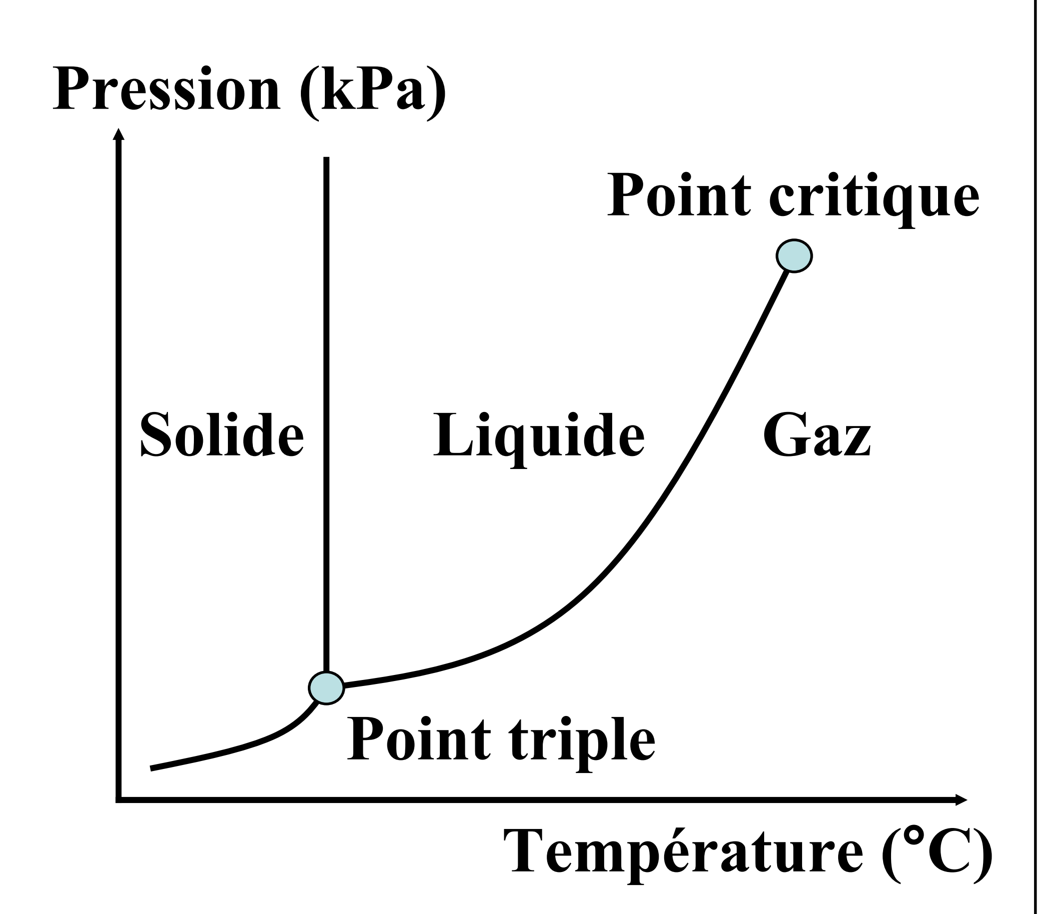
Une droite presque verticale sépare les phases solide et liquide.

Une courbe sépare les phases liquide et gazeuse.

Une courbe sépare les phases solide et gazeuse.

Les trois phases ne peuvent coexister qu’en un seul point.

Les phases liquide et gazeuse ne peuvent être différenciées au-dessus du point critique.

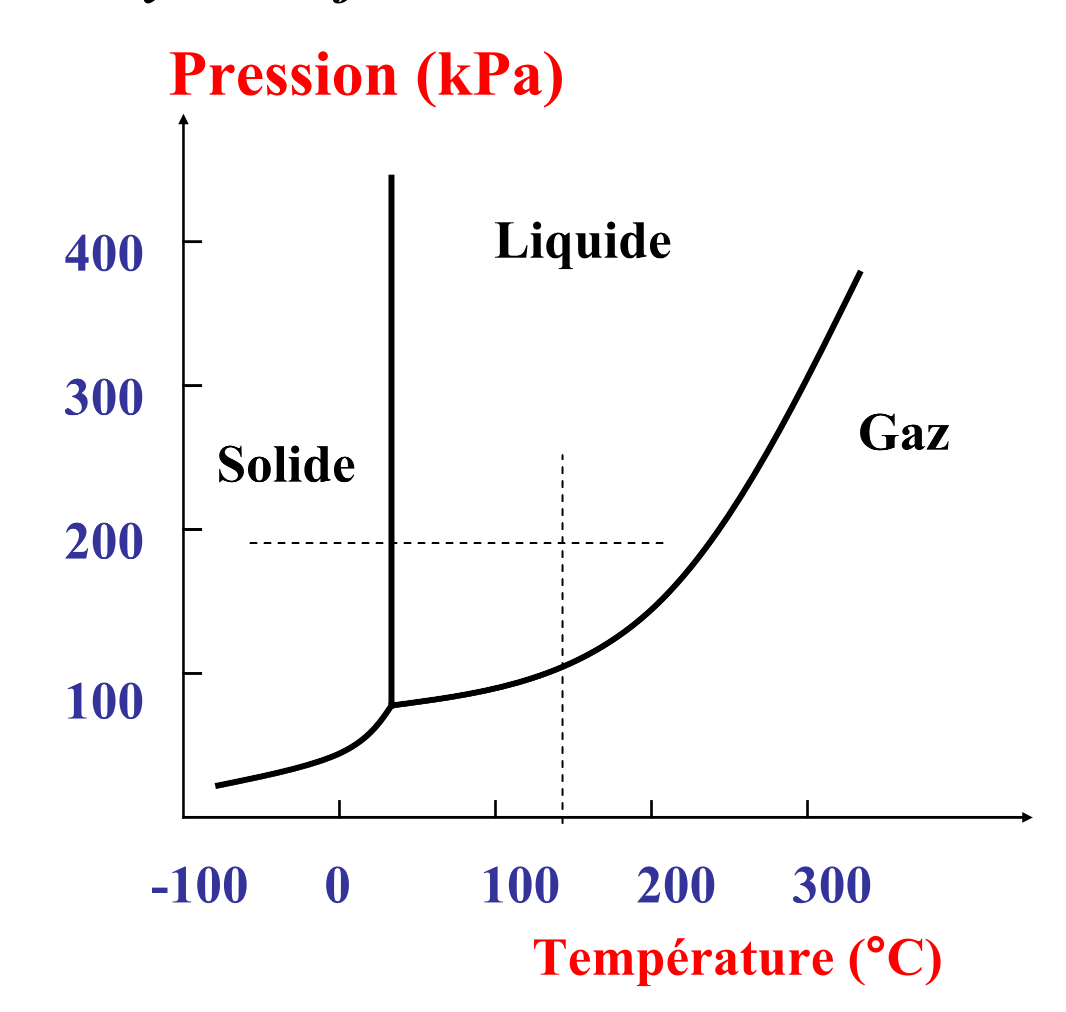


Détermination de l'état physique d'une substance

Le diagramme de phases d'une substance permet de prévoir son état à l'équilibre dans un système fermé.

Déterminons l'état physique de la substance illustrée à 150 °C sous une pression de 200 kPa.

La substance est liquide



Pr.Said BENMOKHTAR

Détermination des températures de changements d ’état

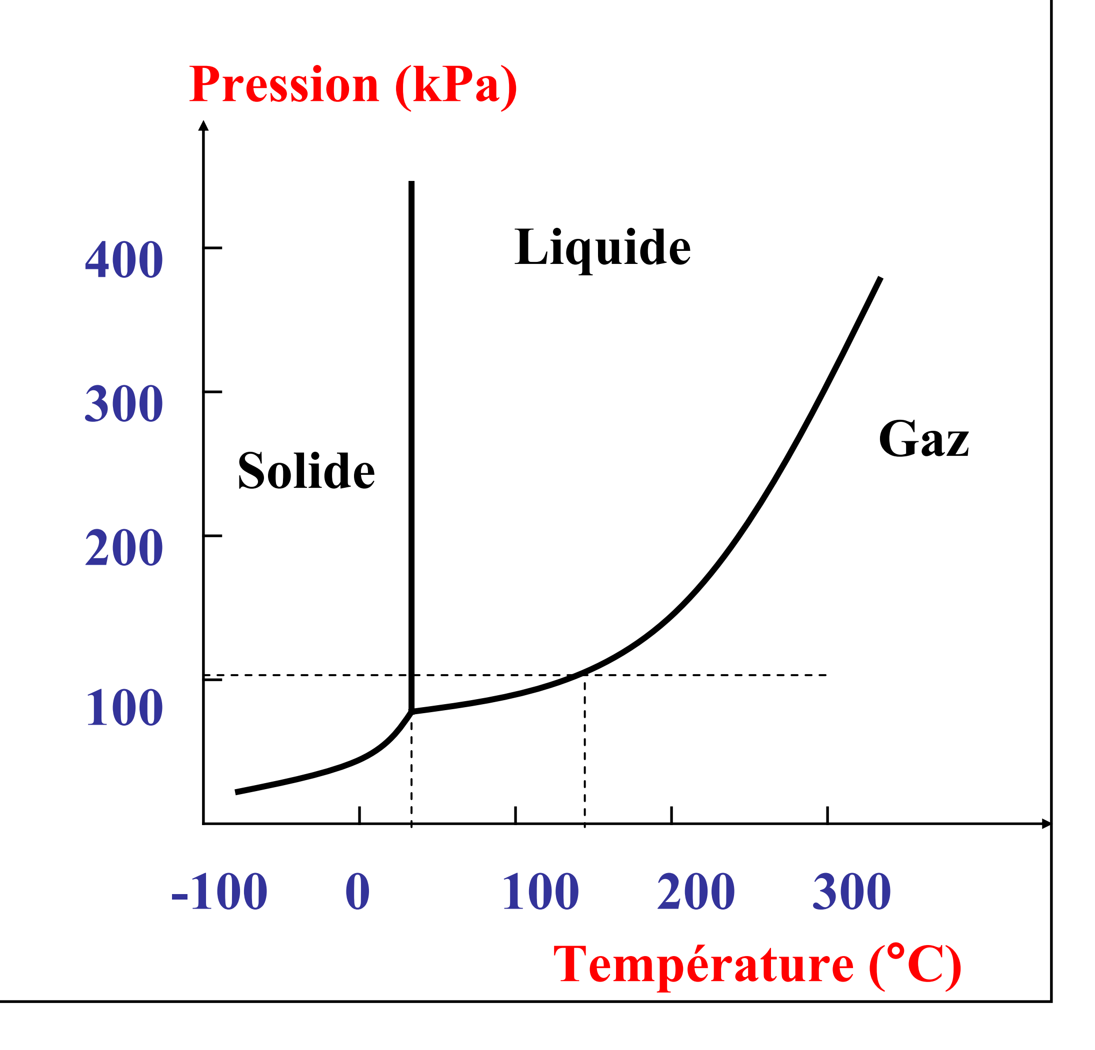
Le diagramme de phase d’une substance permet de prévoir les températures correspondant à des changements d’état

Déterminons les températures de transition normales (sous une pression de 101 kPa).

Température de fusion ou de congélation : 30 °C

Température d’ébullition ou de rosée : 140 °C





Pr.Said BENMOKHTAR

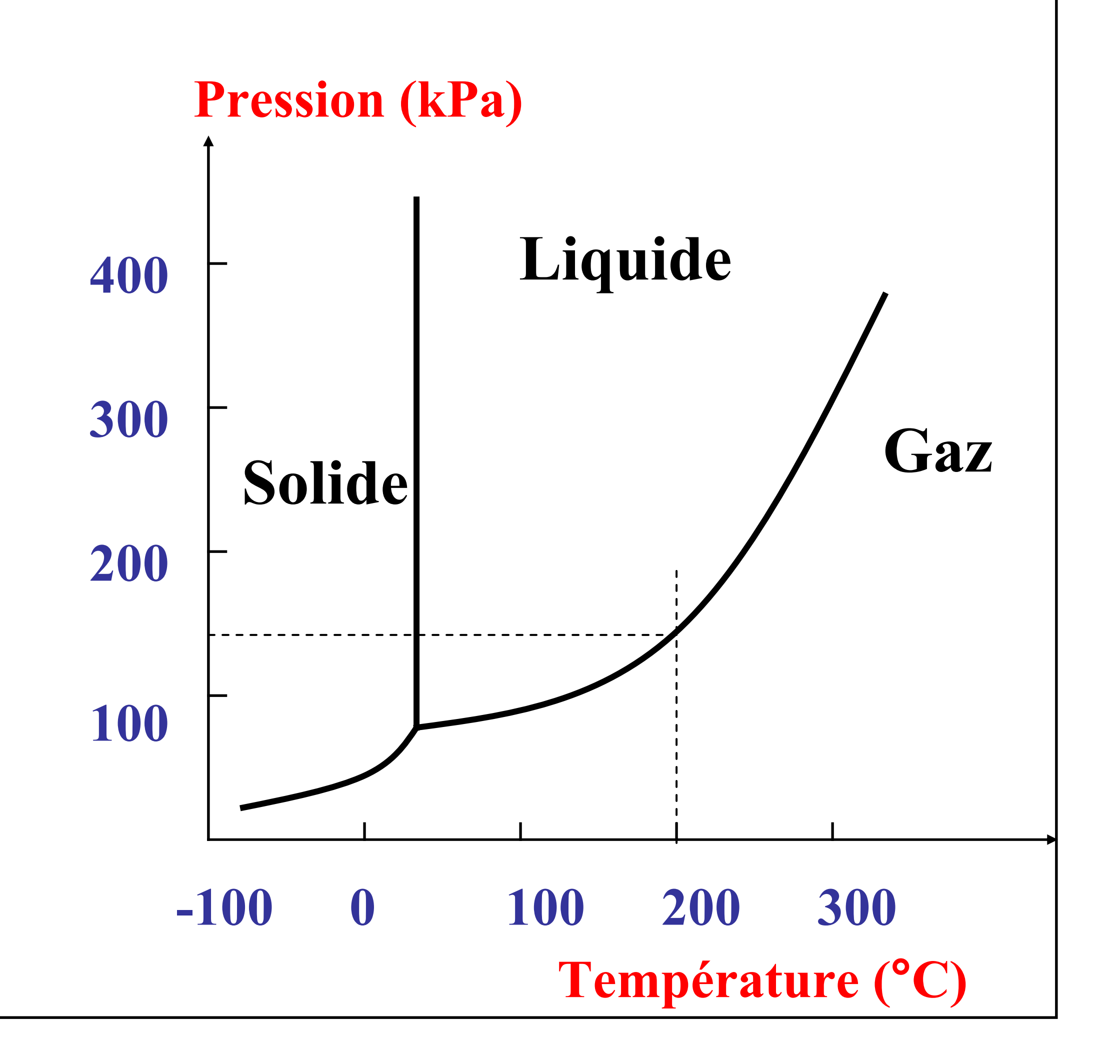
Détermination des pressions de vapeur

Le diagramme de phases d'une substance permet de prévoir la pression de vapeur de la substance.

Déterminons la pression de vapeur à 200 °C

À 200 °C, la substance est liquide et sa pression de vapeur est de 140 kPa.

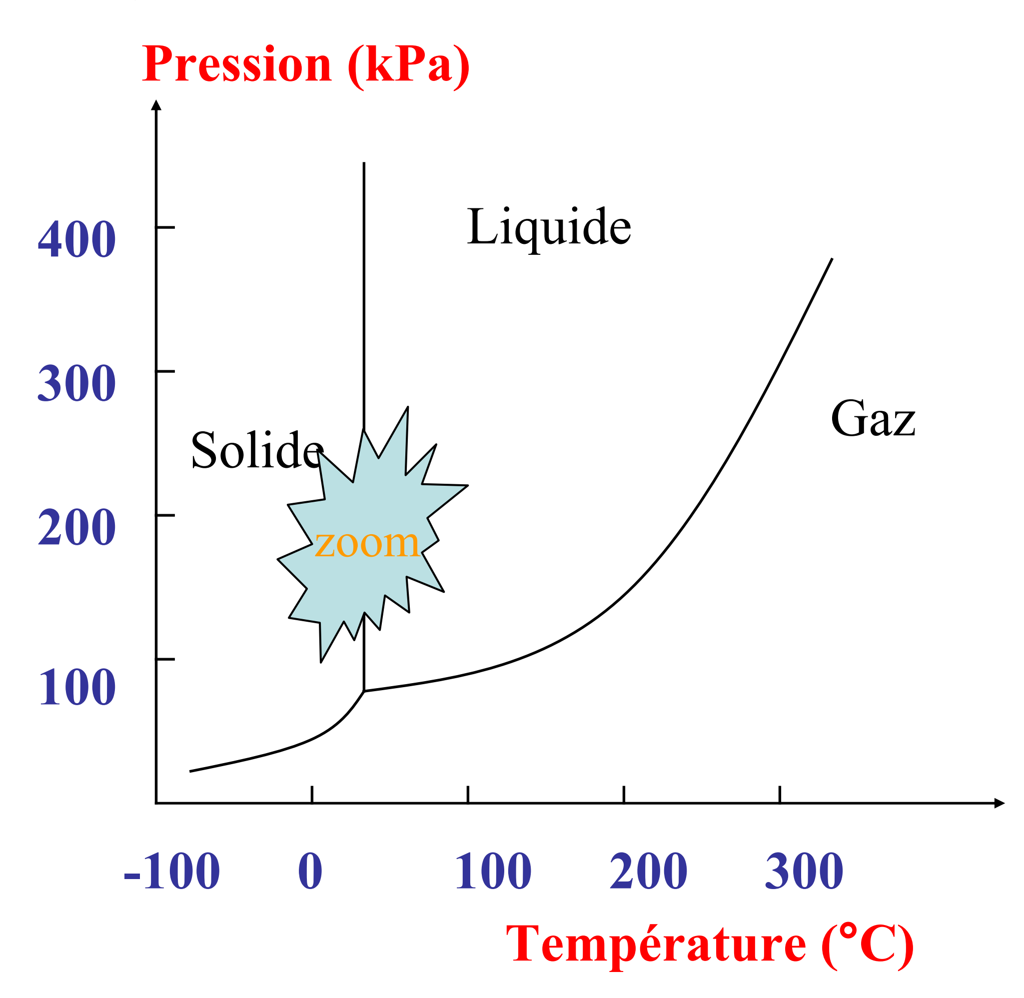
Sous une pression extérieure de 140 kPa, la température d'ébullition de la substance sera de 200 °C



Pr.Said BENMOKHTAR

Influence de la pression sur l ’équilibre solide-liquide

Un zoom sur la courbe solide-liquide montre que la pression influe un peu sur cet équilibre.



Pr.Said BENMOKHTAR

BASES THEORIQUES

La description des diagrammes d'équilibre peut être faite à l'aide de quelques notions thermodynamique simples: la variance (qualitative) et la règle du bras de levier (quantitative)

II
Variance d'un système

Pr.Said BENMOKHTAR

Variance d'un système

La variance d'un système est le nombre de facteurs que l'on peut faire varier indépendamment les uns des autres sans provoquer la rupture de l'équilibre.

$$v = c + 2 - \varphi$$

Loi de Gibbs

c: Le nombre de constituant indépendant

2: Le nombre de variables intensives T et P

φ : Le nombre de phase

Dans la plupart des situations, la pression n'est pas suffisamment élevée pour influencer les équilibres.

Les conditions considérées seront donc toujours des conditions isobares et la variable intensive externe "pression" sera supposée constante et, en conséquence, ignorée.



Attention !
Cette approximation ne s'applique qu'aux équilibres liquide-solide et solide-solide

Pour ce qui est des phases liquides et solides, la pression n'a que peu d'influence et peut être négligée ce qui permet d'étudier sous un diagramme 2D l'effet de la température et de la composition

$$v = c + 1 - \varphi$$

Pseudo Variance

1: variable intensive T

Pour un système chimique binaire en condition isobare, la règle des phases de Gibbs s'exprime par la relation : v = 3-φ . Cette relation impose que *φ*, nombre de phases présentes dans un tel système à l'équilibre, est nécessairement : $\varphi \leq 3$

Les seuls états d'équilibre possible des systèmes binaires sont donc des états :

- **monophasés : $\varphi = 1$**
- **ou biphasés : $\varphi = 2$**
- **ou triphasés : $\varphi = 3$**

Le but d'un diagramme de phases est de fournir une représentation graphique simple de cet ensemble d'états d'équilibre.

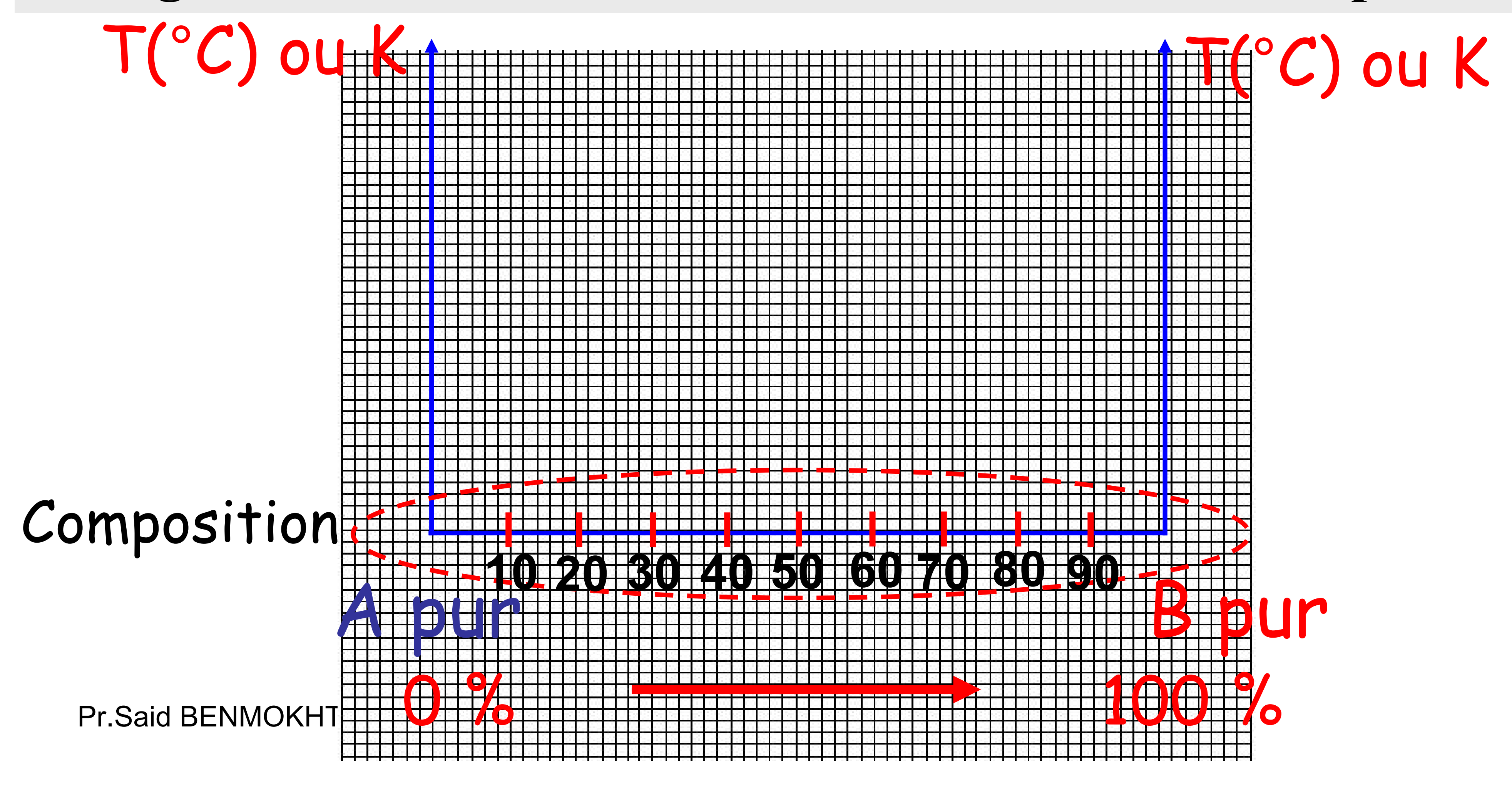
III

Diagramme de composition

Pr.Said BENMOKHTAR

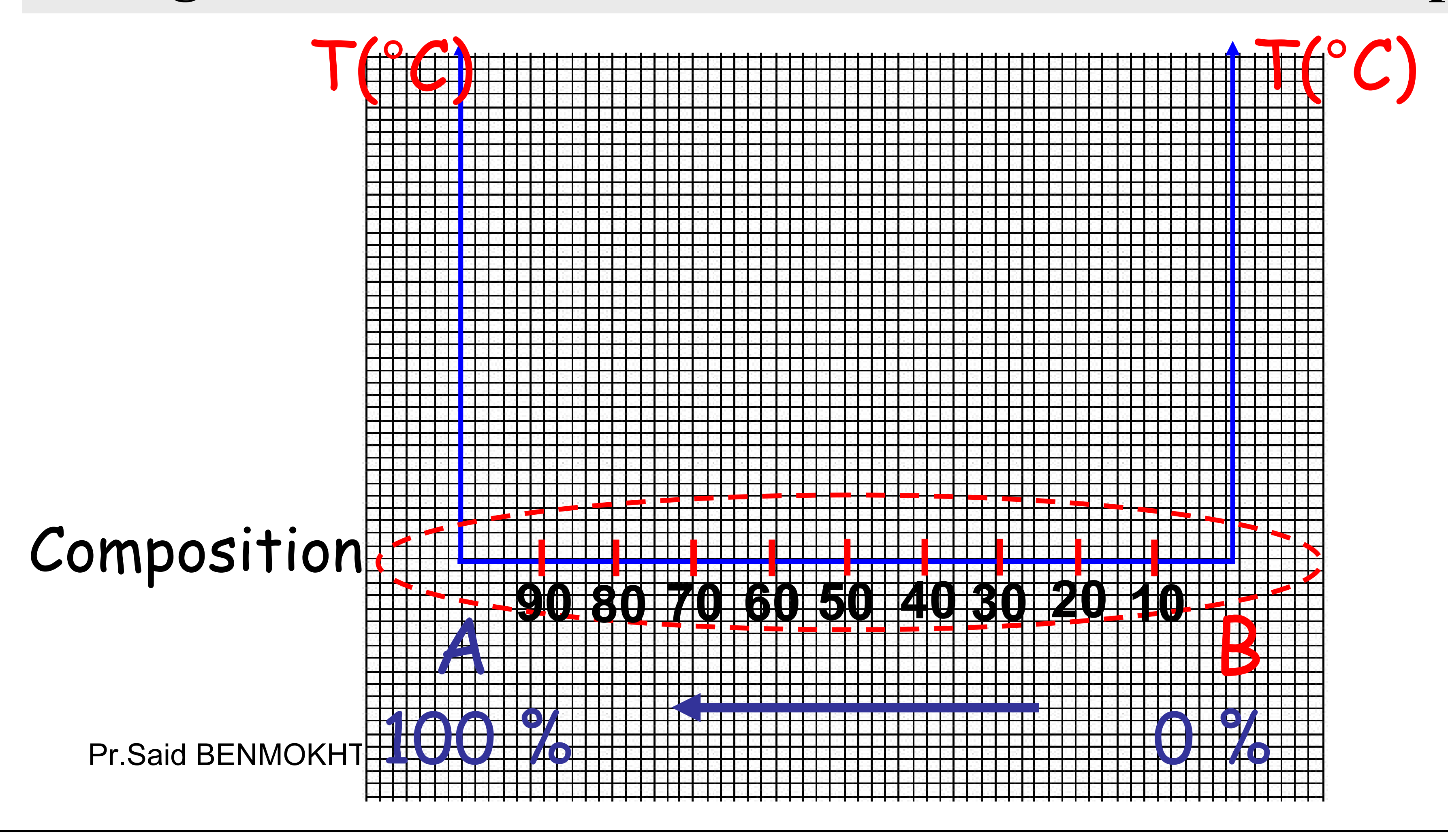
⇨ III- Diagramme de composition

Dans un diagramme binaire, le diagramme de composition se traduit par un segment de droite MN dont les extrémités du segment matérialisent les deux constituants A et B purs.



⇨ III- Diagramme de composition

Dans un diagramme binaire, le diagramme de composition se traduit par un segment de droite MN dont les extrémités du segment matérialisent les deux constituants A et B purs.



Généralement dans un diagramme solide-liquide les diagrammes de composition sont décrits en en termes:

✓ De fraction molaire

$$\chi_B = \frac{Quantité\ de\ B}{Quantité\ de\,(A+B)} = \frac{n_B}{n_T} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$\chi_A = \frac{Quantité\ de\ A}{Quantité\ de\,(A+B)} = \frac{n_A}{n_T} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

✓ <u>De fraction massique</u>

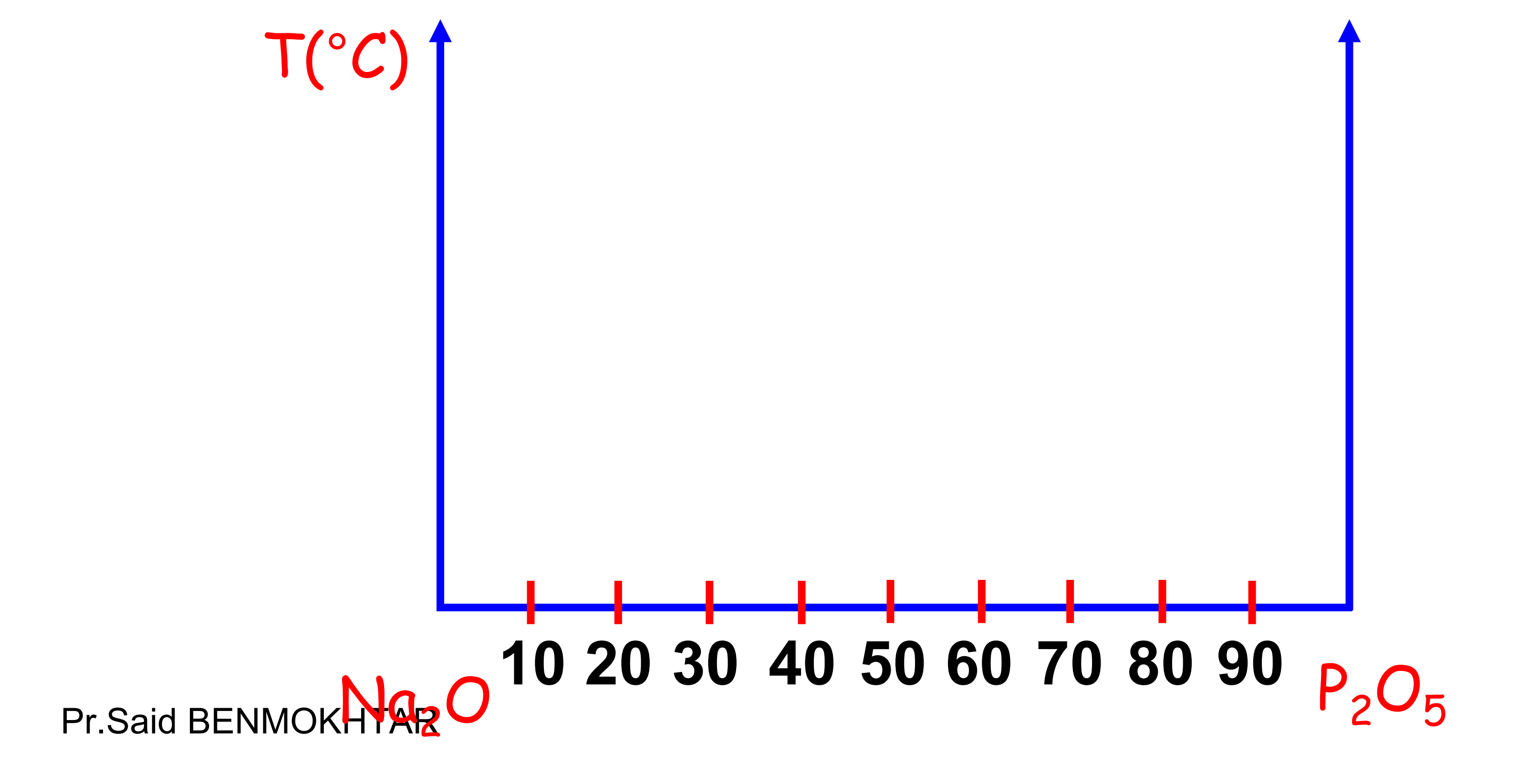
$$\omega_B = \frac{masse\ de\ B}{masse\ de\ A + masse\ de\ B} = \frac{m_B}{m_T} = \frac{m_B}{m_A + m_B}$$

$$\omega_A = \frac{masse\ de A}{masse\ de\ A + masse\ de\ B} = \frac{m_A}{m_T} = \frac{m_A}{m_A + m_B}$$

Exercice

1/ Représenter le diagramme de composition Na_2O-P_2O_5

2/ Calculer les pourcentages en moles des mélanges correspondants aux composés suivants: $Na_4P_2O_7$, $Na_2P_2O_6$, $Na_6P_2O_8$, $Na_2P_4O_{11}$



IV

Analyses thermiques

Pr.Said BENMOKHTAR

Analyse thermique

Des changements de phases tels que la solidification ou fusion sont des transformations thermodynamiques. Il leur est associé une énergie de transformation.

Ces réactions exothermiques ou endothermiques peuvent être caractérisées par l'enregistrement de la variation de la température en fonction du temps.

Analyse thermique

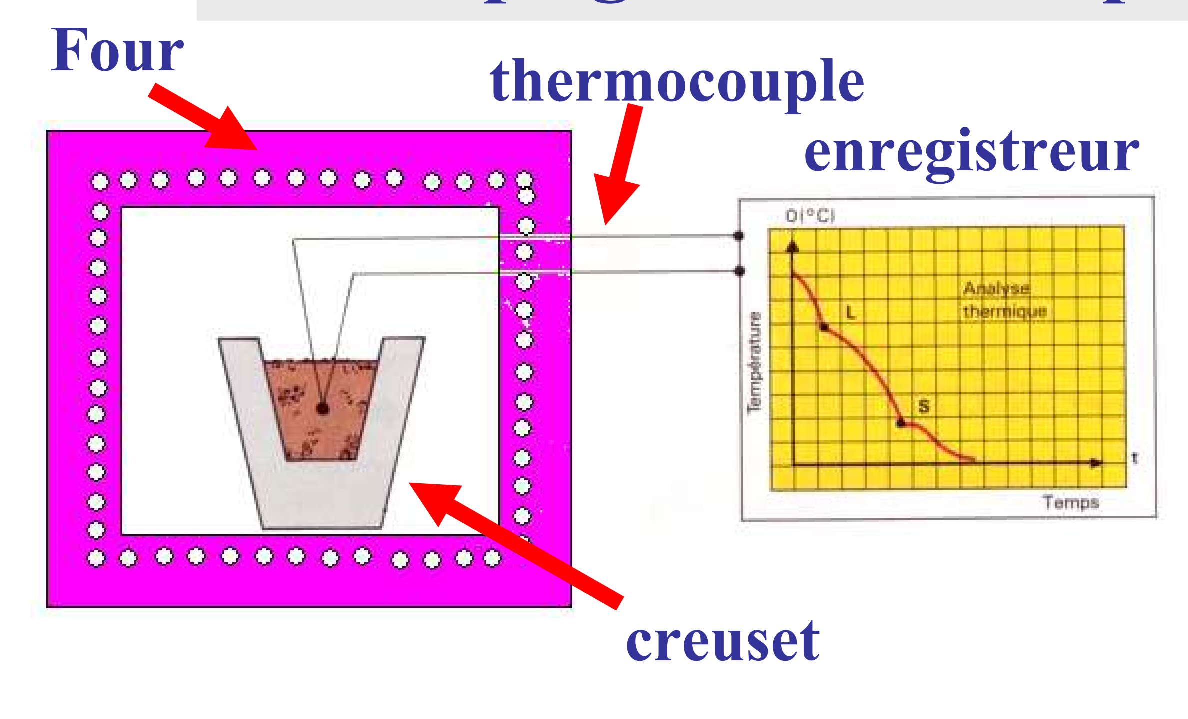
L'analyse thermique repose sur l'étude de la variation au cours du temps t de la température T d'un système en refroidissement. Elle traduit la restitution partielle de l'énergie thermique qu'il avait emmagasinée.

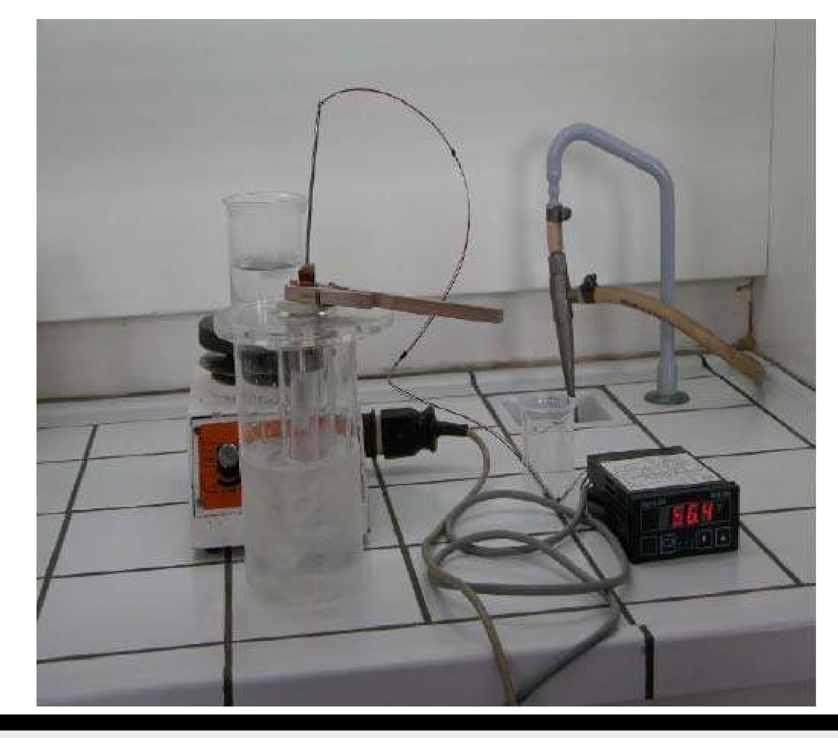
Analyse thermique

L’analyse thermique consiste à enregistrer la courbe de refroidissement d’un composé depuis l’état liquide jusqu’à la température ambiante.

La température est mesurée par l’intermédiaire d’un thermocouple.

Principe général du dispositif de mesure





Un creuset contenant l'échantillon est placé dans un four électrique.

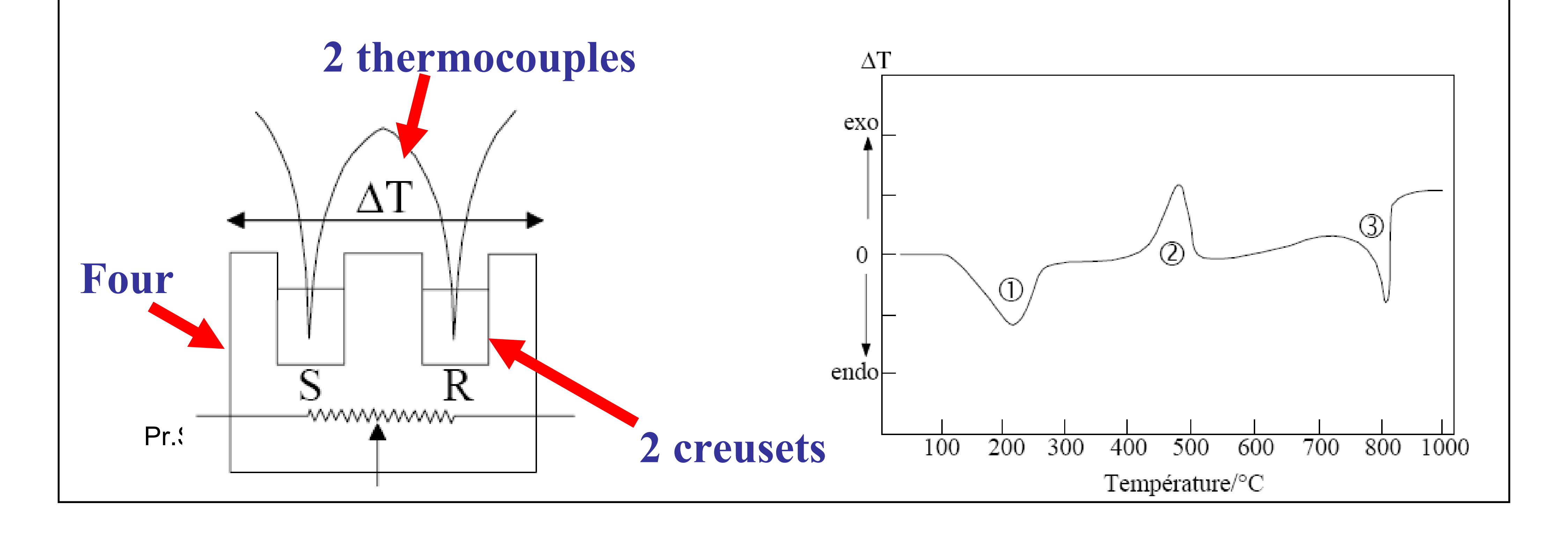
Un couple thermoélectrique est relié à un enregistreur. Il permet de tracer la courbe donnant la variation de la température en fonction du temps.

Analyse thermique



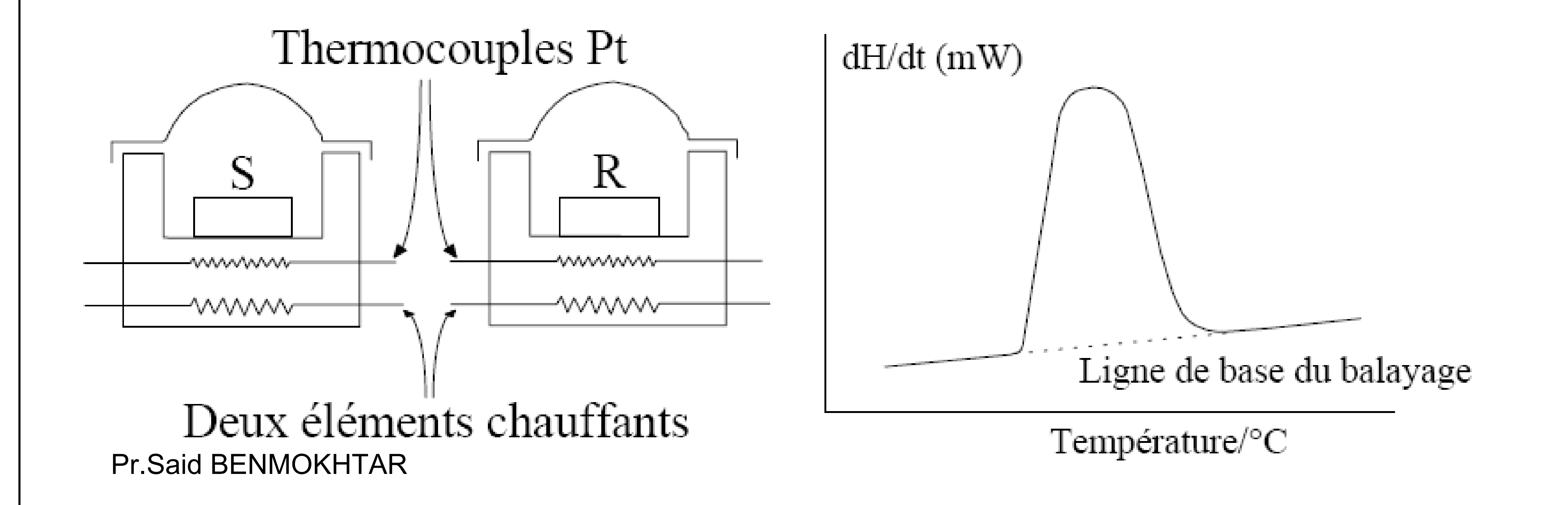
Analyse thermique différentielle ATD

C'est le suivi du comportement thermique en comparaison avec un échantillon témoin (étalon), possibilité d'accéder aux chaleurs de transformation et de détecter les transitions de phase.



ଓ Analyse calorimétrique différentielle DSC

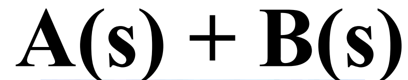
C'est la mesure à des temps déterminés de la différence de flux (puissance) thermique entre un échantillon et une référence, et que la température du four varie linéairement en fonction du temps.

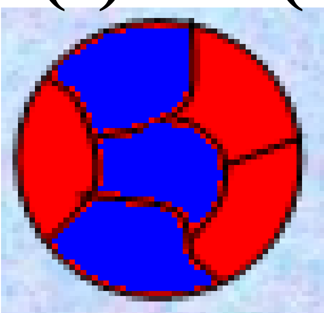


Pr.Said BENMOKHTAR

Observations microscopiques

Microscopie optique en lumière polarisée

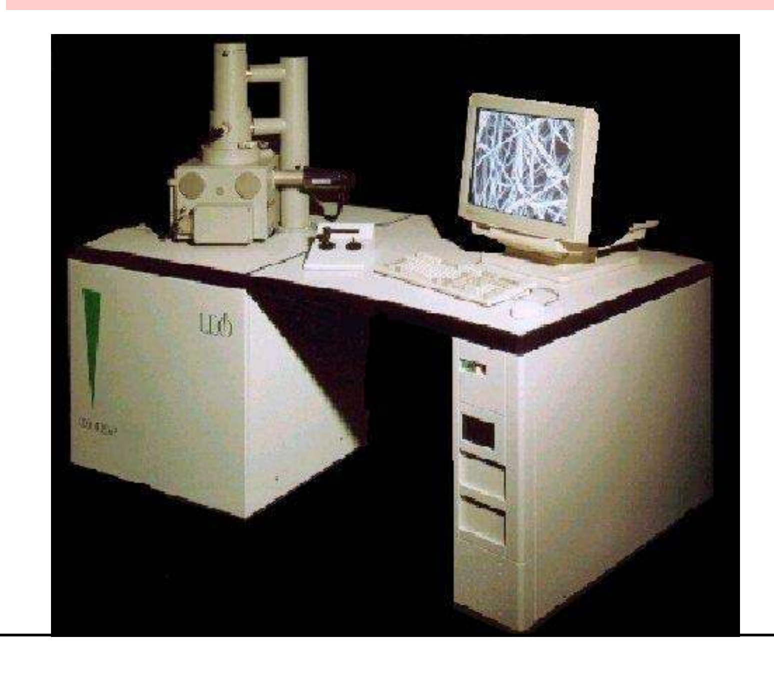


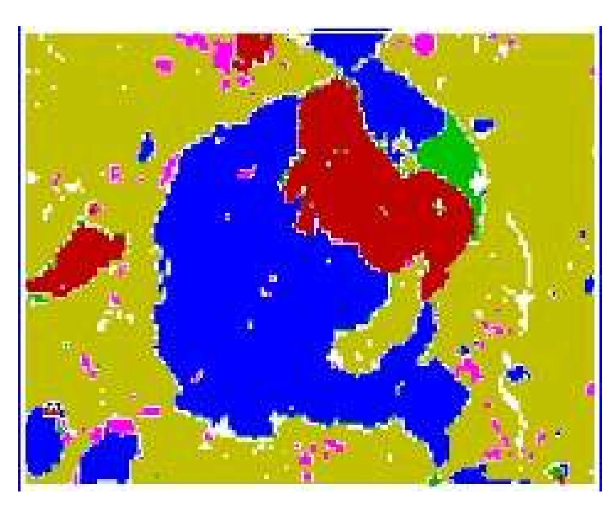


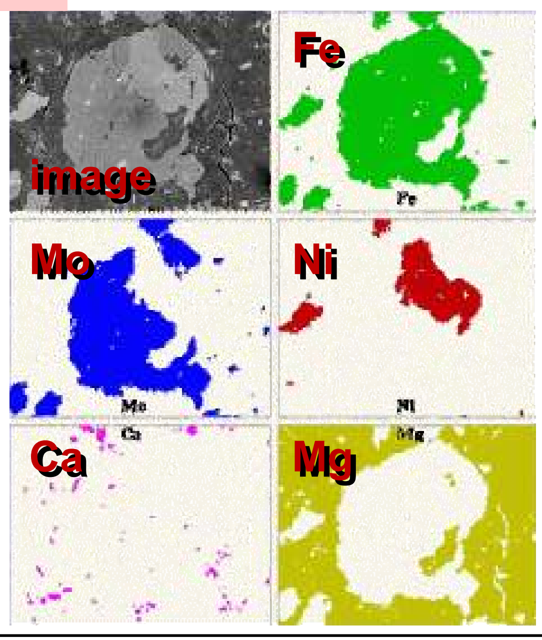


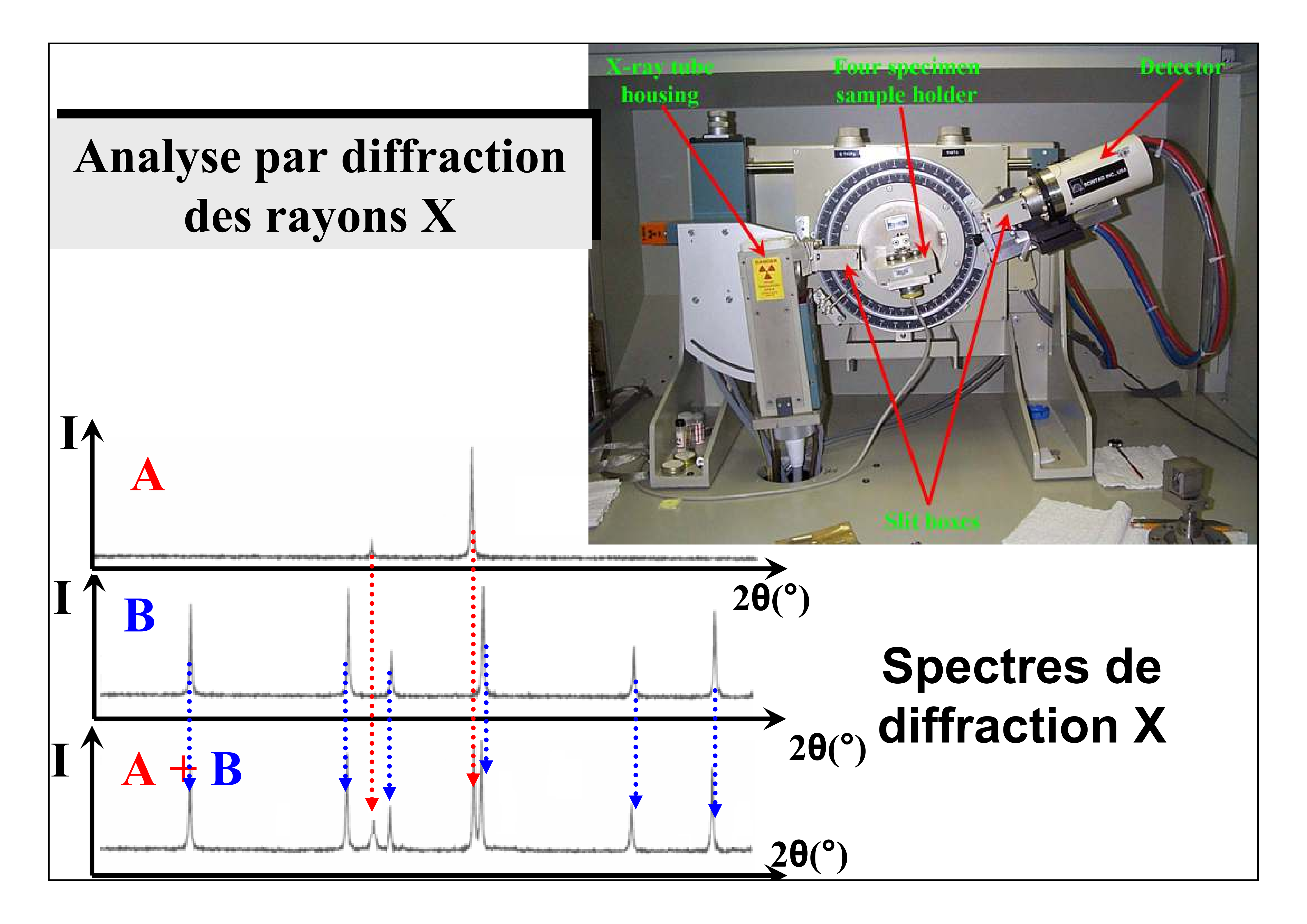


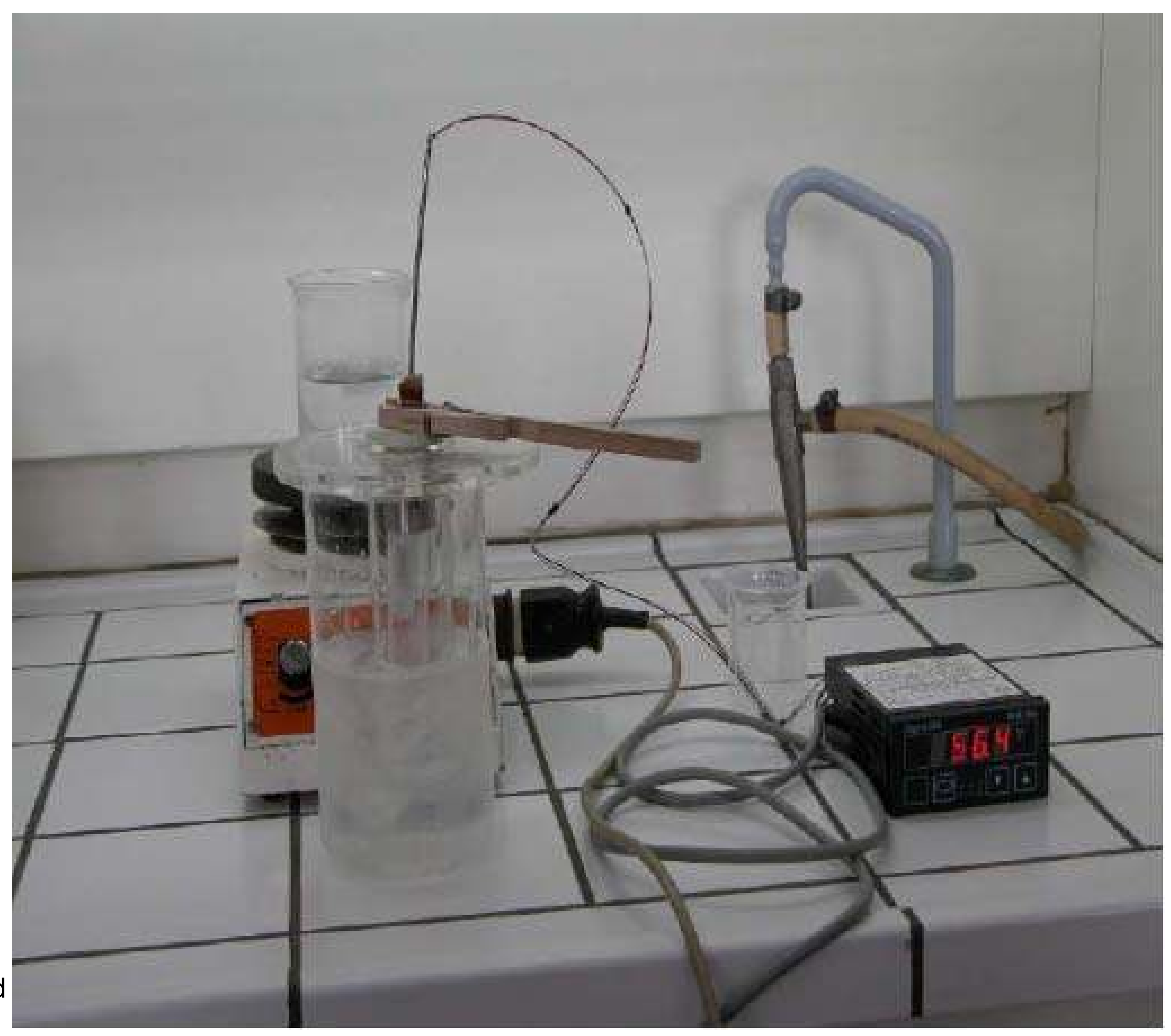
Microscopie Electronique à balayage (SEM)








Analyse par diffraction des rayons X
X-ray tube housing
Four specimen sample holder
Detector
Slit boxes
I
A
2θ(°)
I
B
2θ(°)
I
A + B
2θ(°)
Spectres de diffraction X



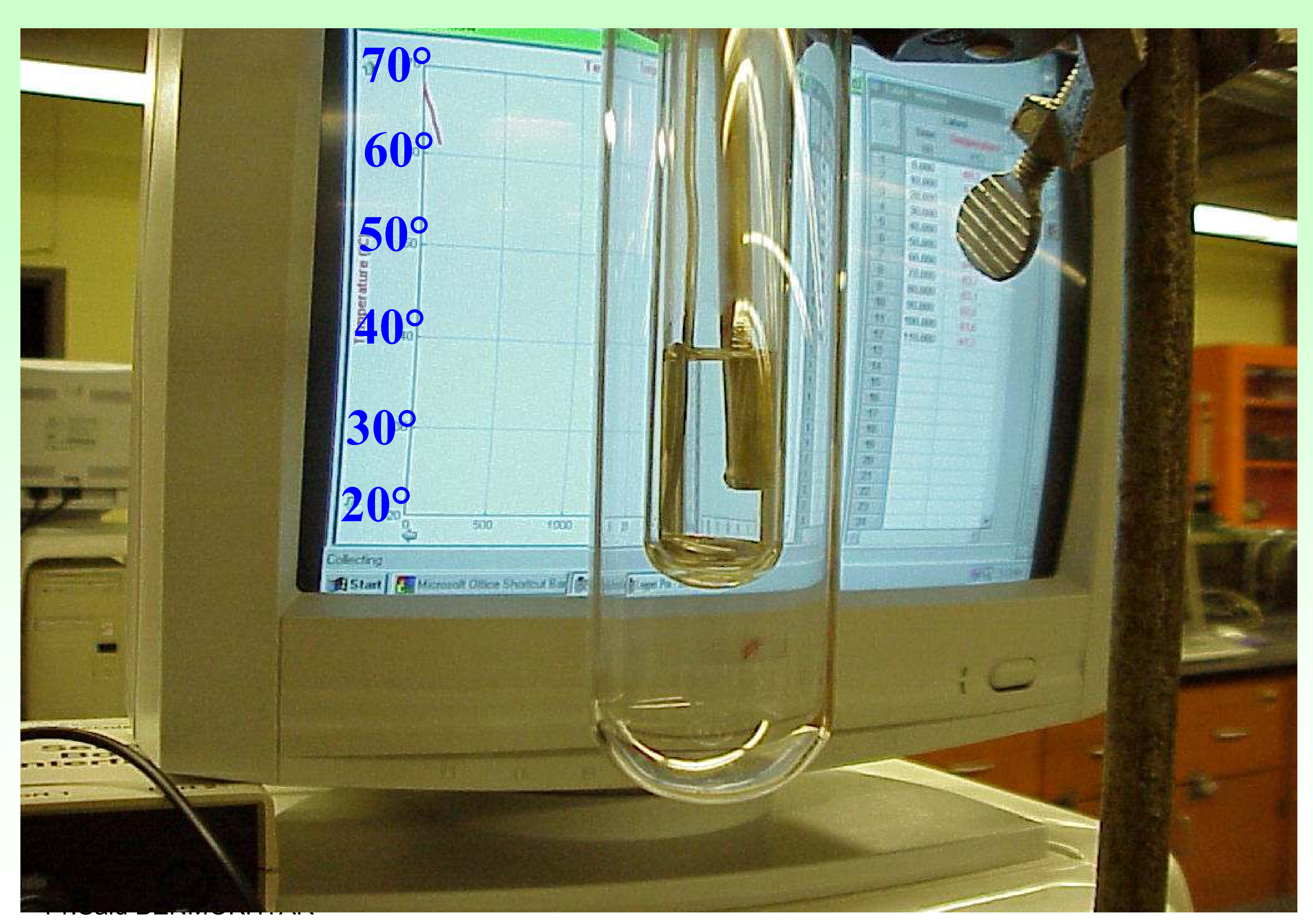
Pr.Said

Exemple de manipulation d’analyse thermique

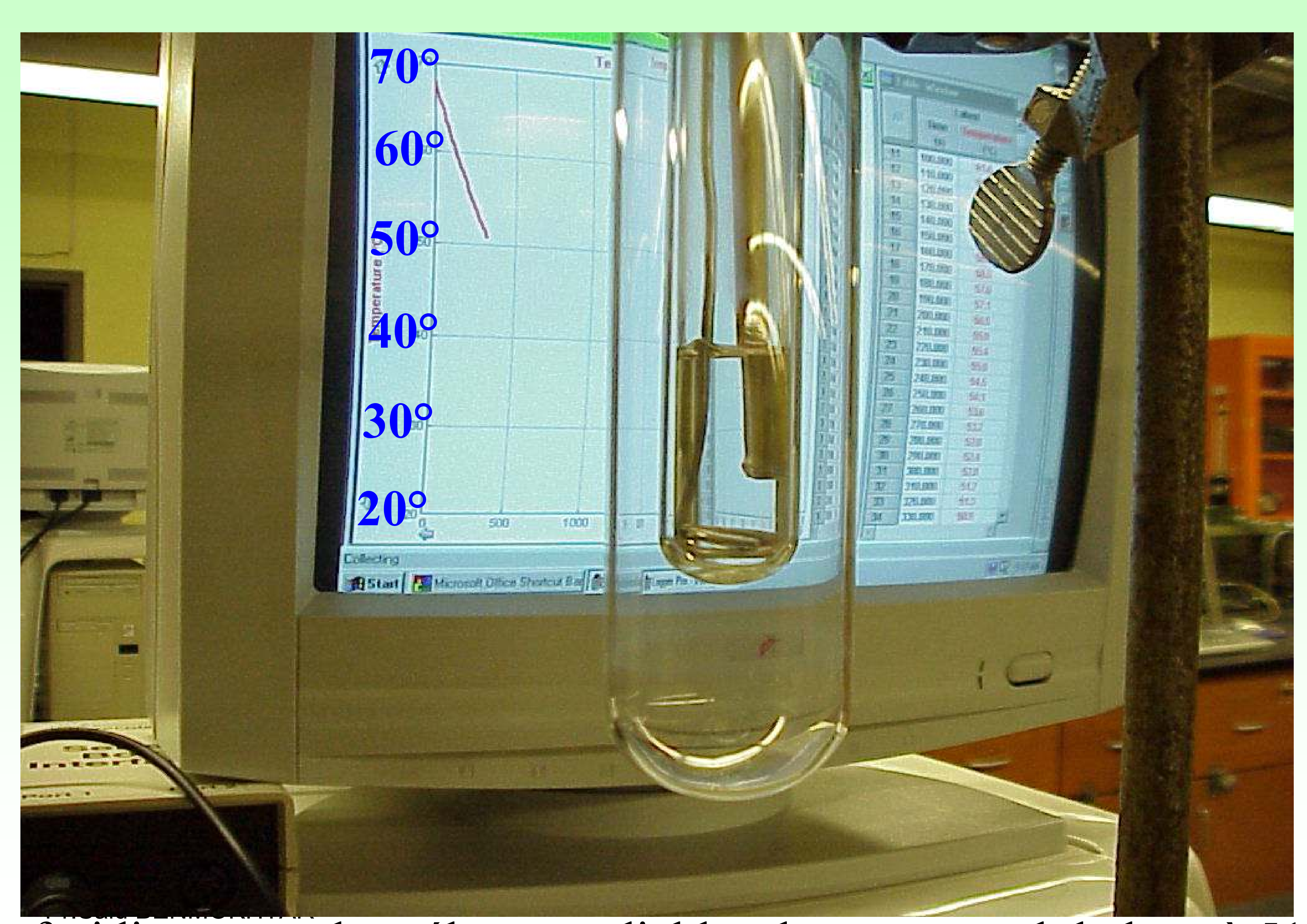
Pr.Said BENMOKHTAR

Traçage de la courbe de refroidissement d'un mélange de p-dichlorobenzene-naphthalène.

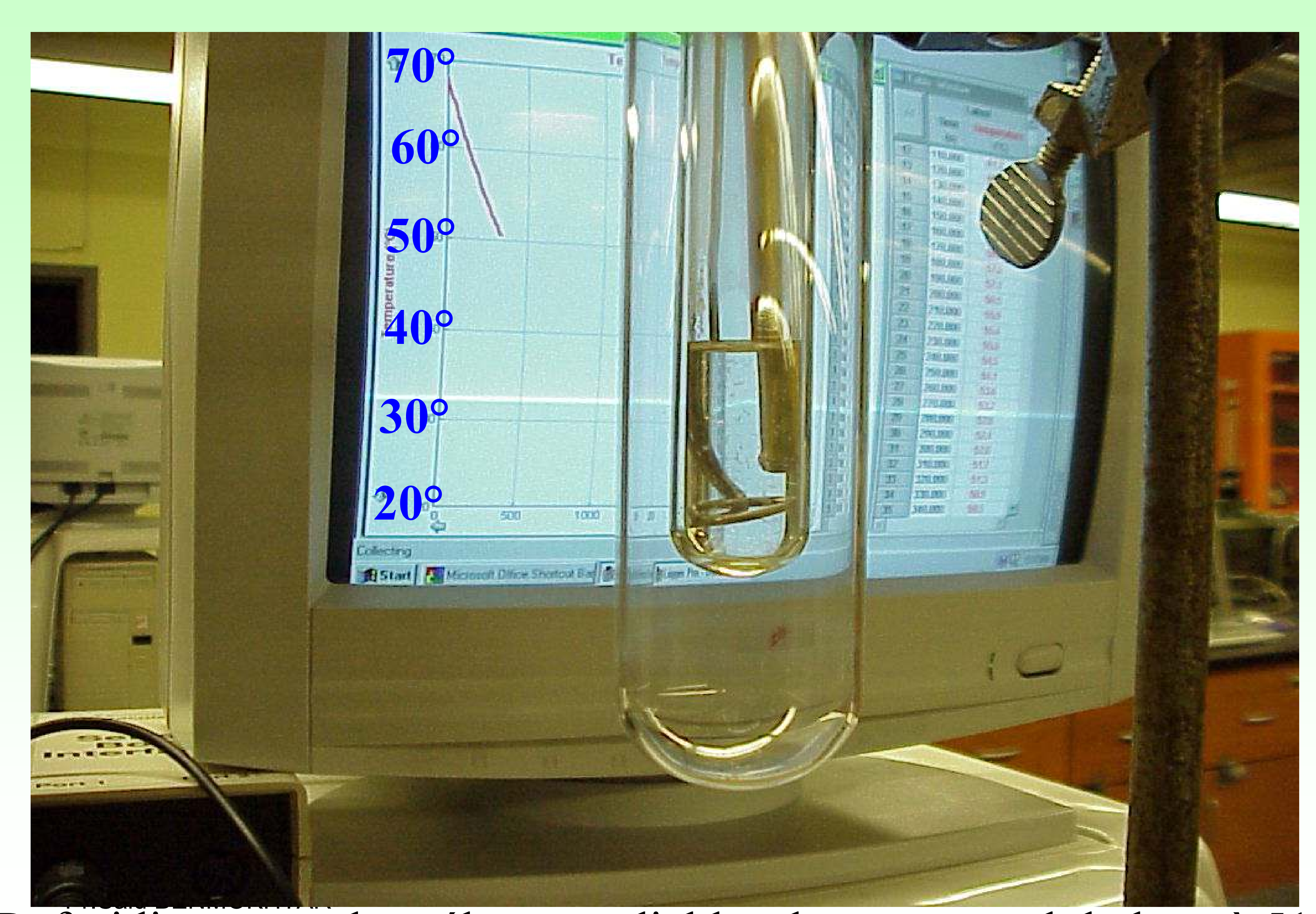
Pr.Said BENMOKHTAR



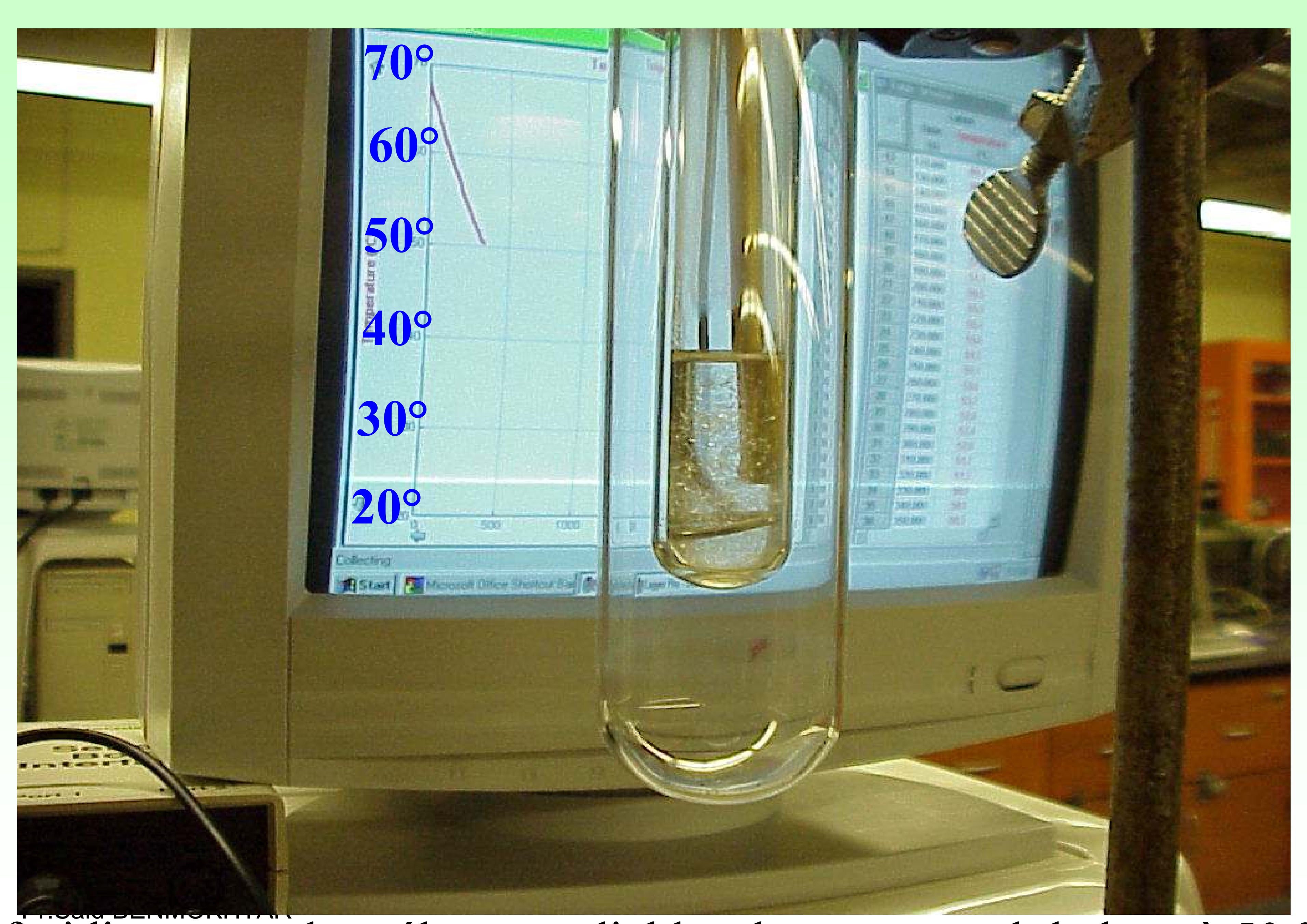
Initial mélange de p-dichlorobenzene-naphthalene à 80°C.



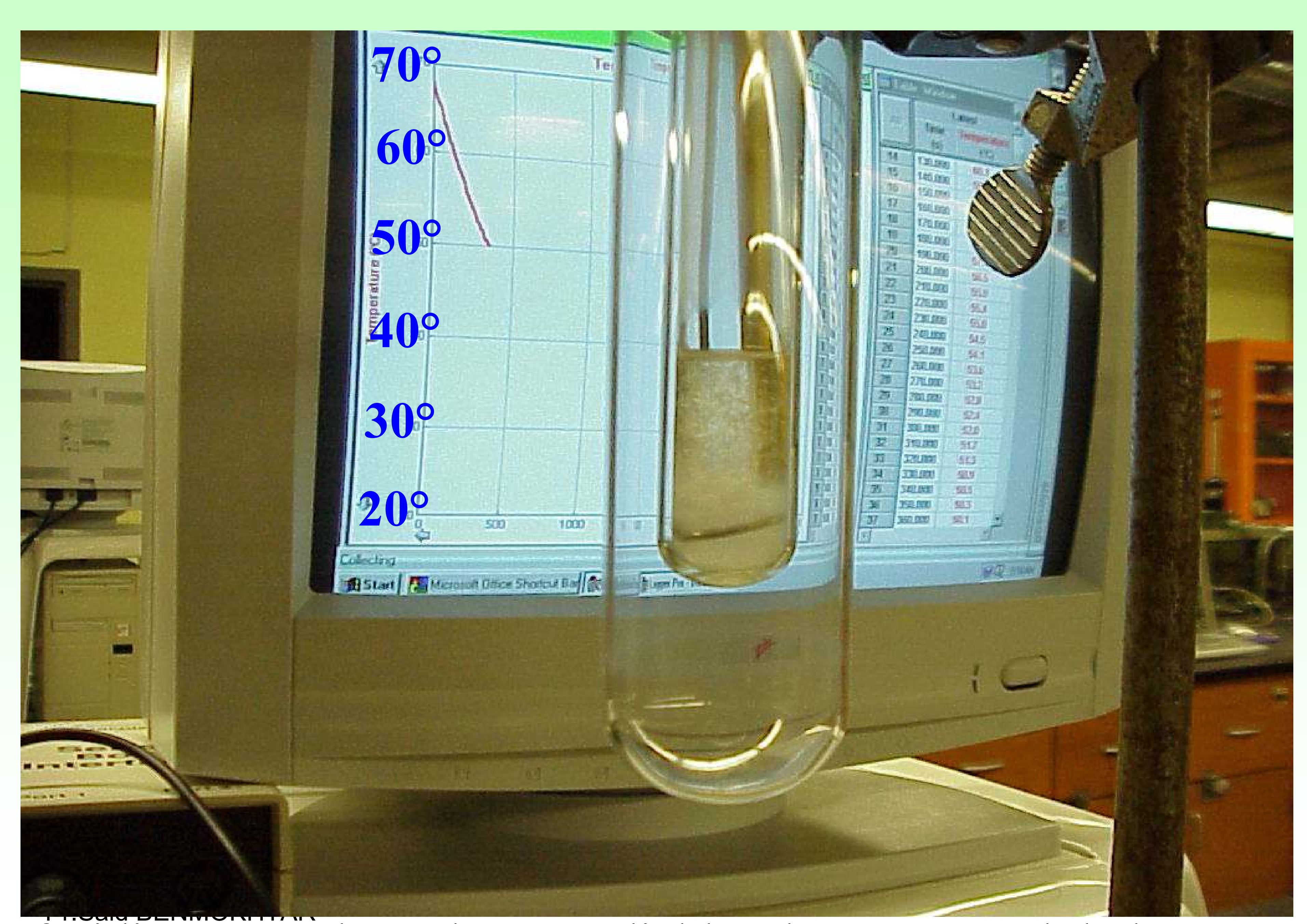
Refroidissement du mélange p-dichlorobenzene-naphthalene à 51 °C



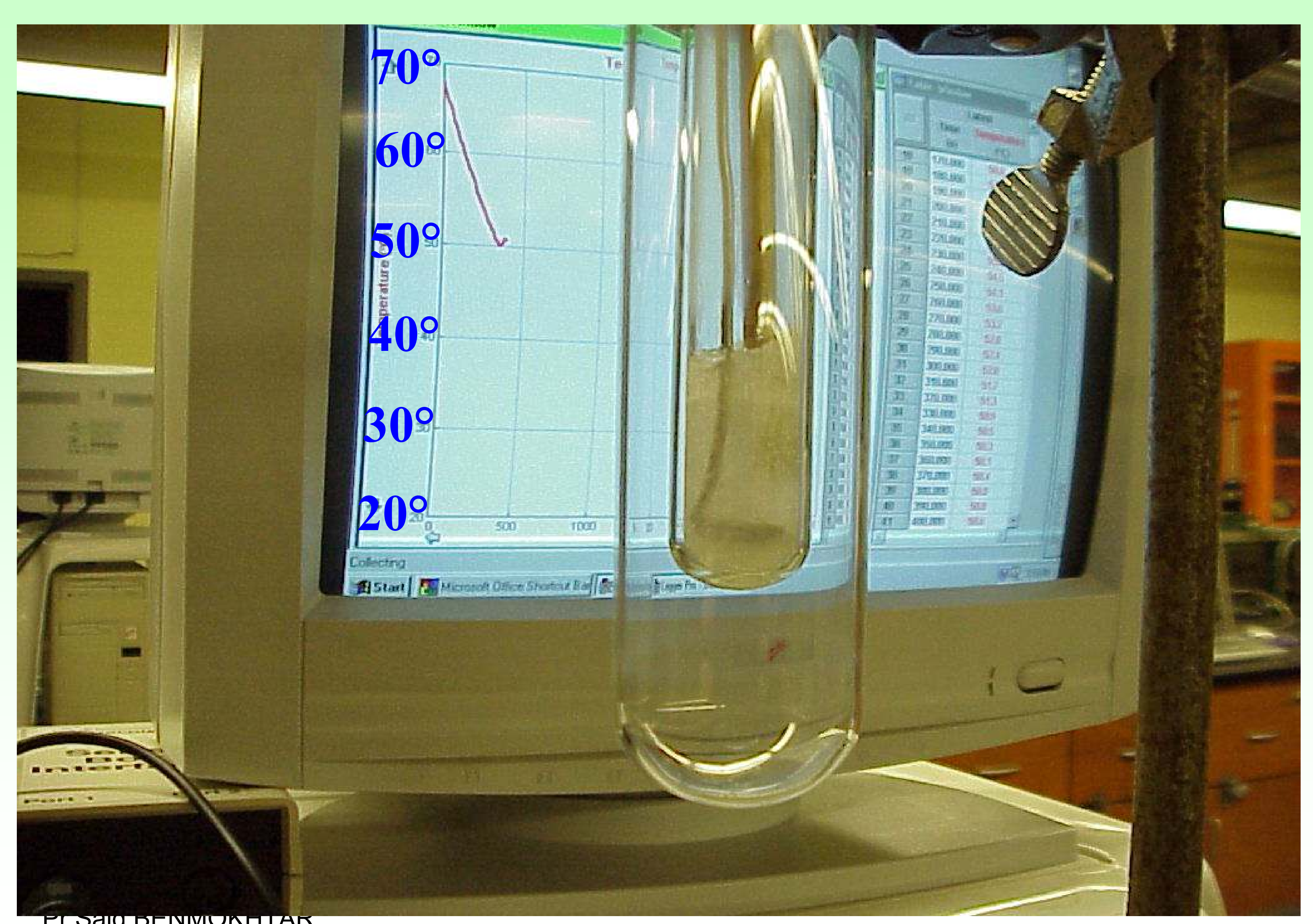
Refroidissement du mélange p-dichlorobenzene-naphthalene à 51 °C



Refroidissement du mélange p-dichlorobenzene-naphthalene à 50 °C.

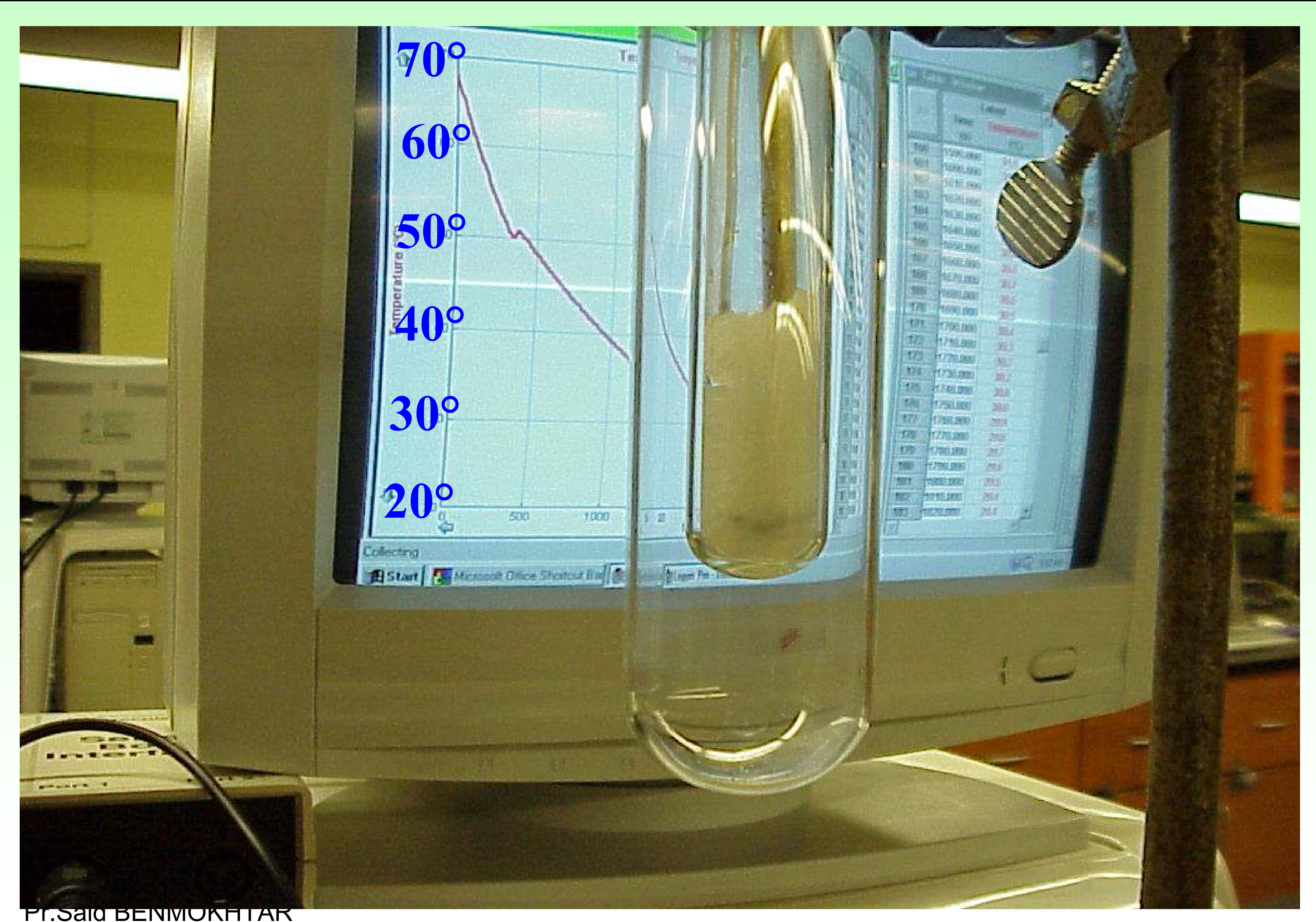


Refroidissement du mélange p-dichlorobenzene-naphthalene à 50 °C



Pr.Said BENMOKHTAR

Refroidissement du mélange p-dichlorobenzene-naphthalene à 50 °C



Pr.Saïd BENMOKHTAR

Refroidissement du mélange p-dichlorobenzene-naphthalene à 28 °C

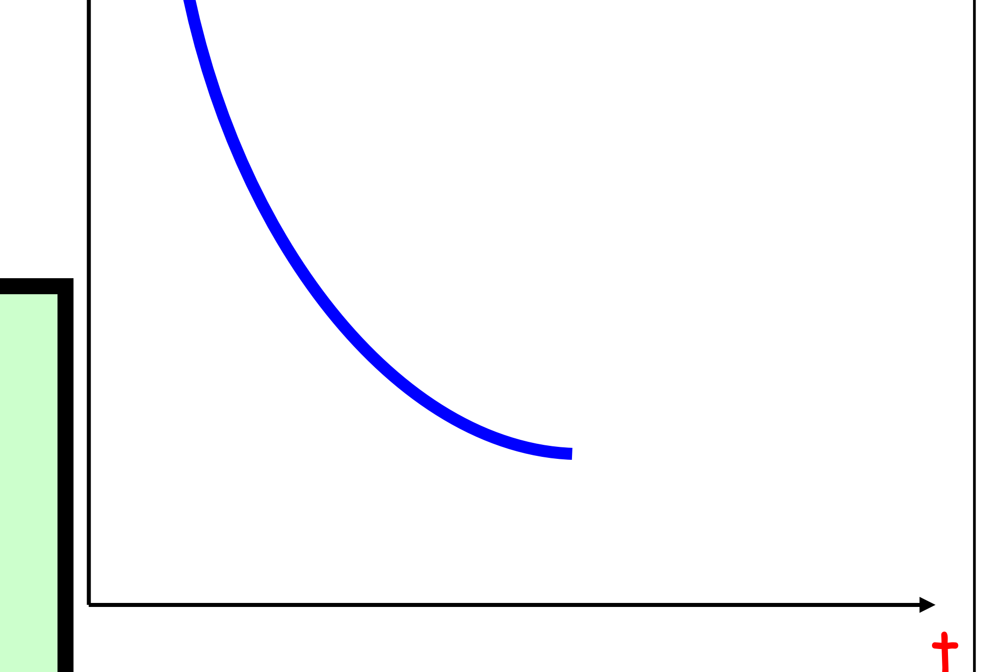
Cinétique de la réaction

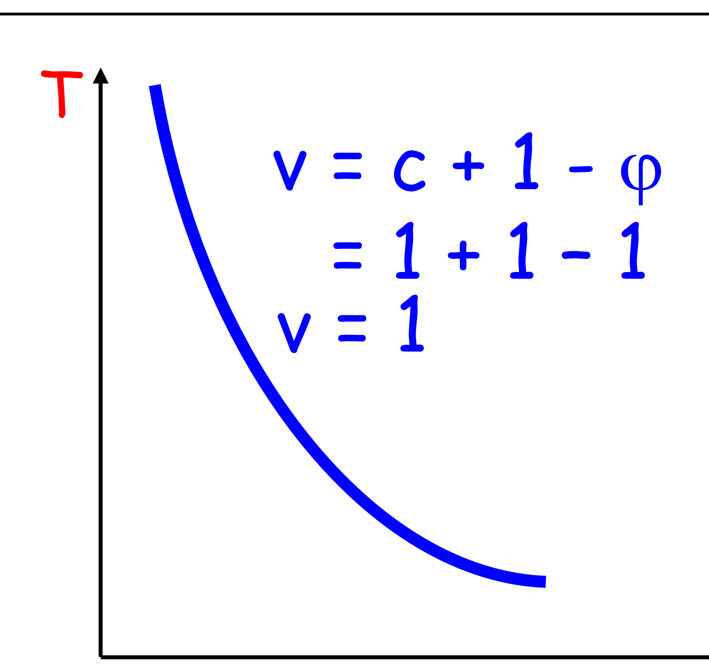
$$v(t) = -\frac{dT}{dt} = k\Delta T = k(T - T°)$$

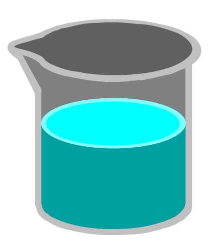
$$\frac{dT}{T - T°} = -kdt$$

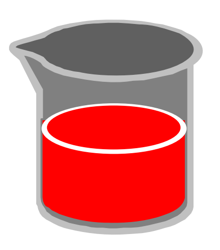
$$\ln(T - T°) = -k(t - t°)$$

$$\Delta T = e^{-k(t-t°)}$$



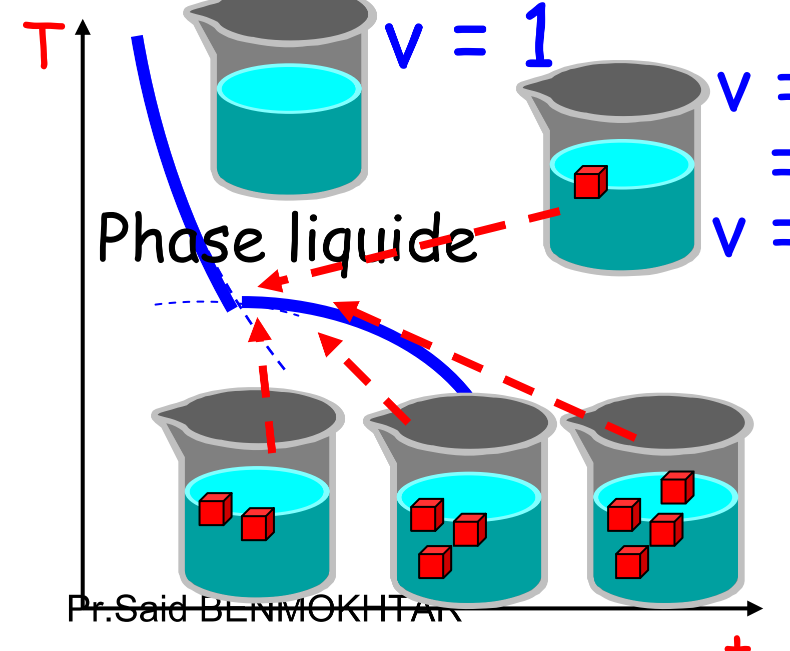



Phase liquide


Phase solide

$$\Delta T = e^{-k(t-t^{\circ})}$$ k = Constante

Sans changement d'état de la matière



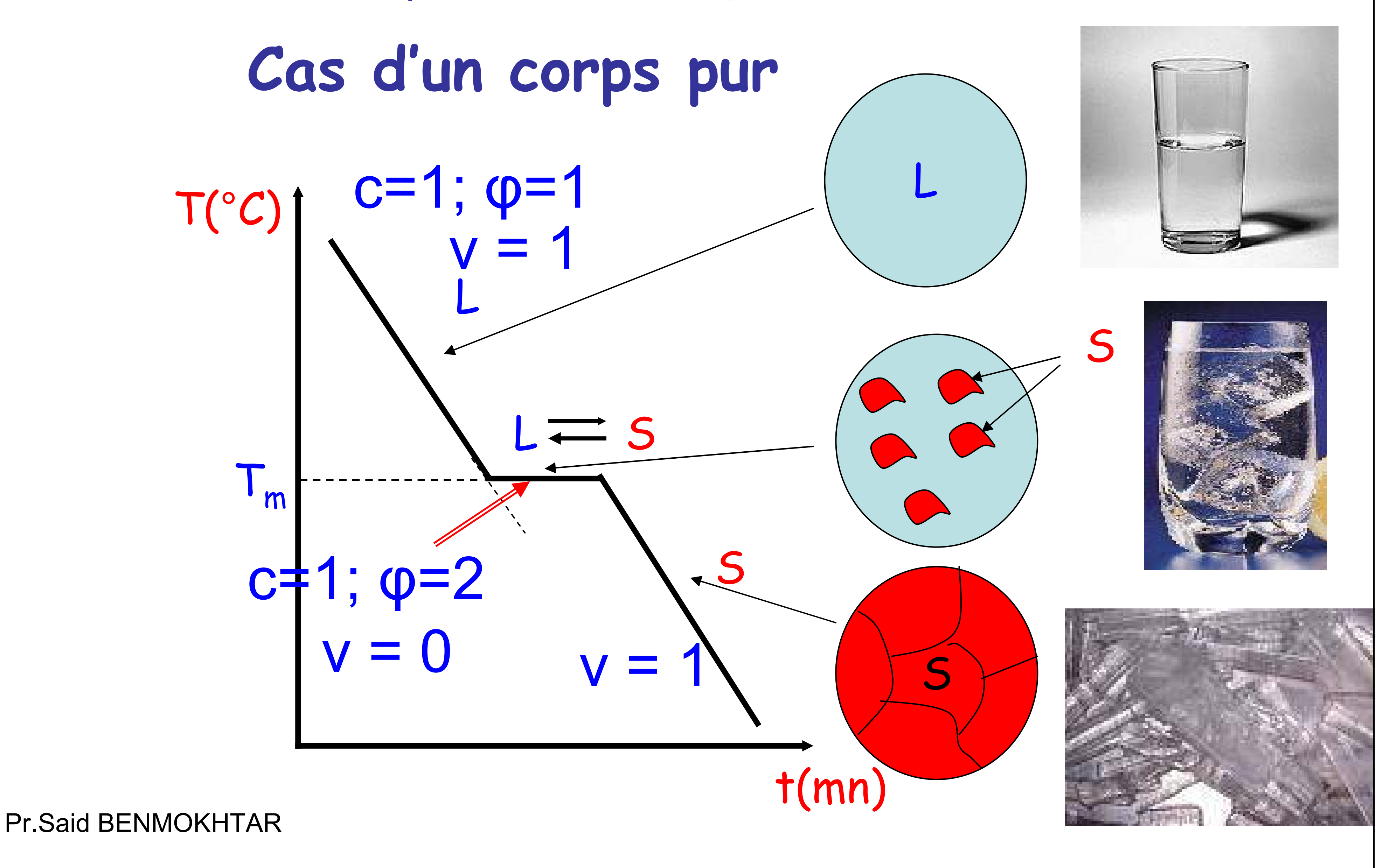
v = c + 1 - φ
= 1 + 1 - 2
v = 0

$$\Delta T = e^{-k(t-t^{\circ})}$$ k = variable

Avec changement d'état de la matière

⇨ Courbe d'analyse thermique

Cas d'un corps pur



V

Les différents types de diagrammes liquide-solide

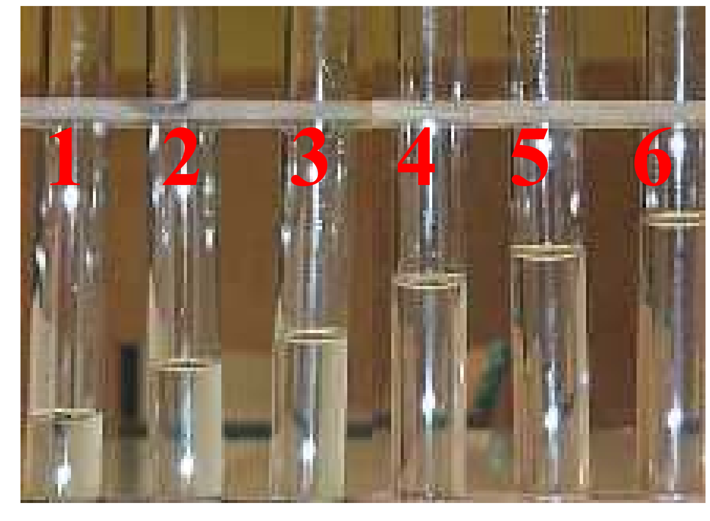
Pr.Said BENMOKHTAR

V- A

Diagramme avec non-miscibilté à l'état solide

Pr.Said BENMOKHTAR

Pour la détermination des lignes de phases dans le diagramme d'équilibre, une série de composé, avec différentes compositions du système à étudier, sont fondus et successivement refroidis avec l'enregistrement des courbes de refroidissement correspondantes dans un intervalle de temps déterminé.

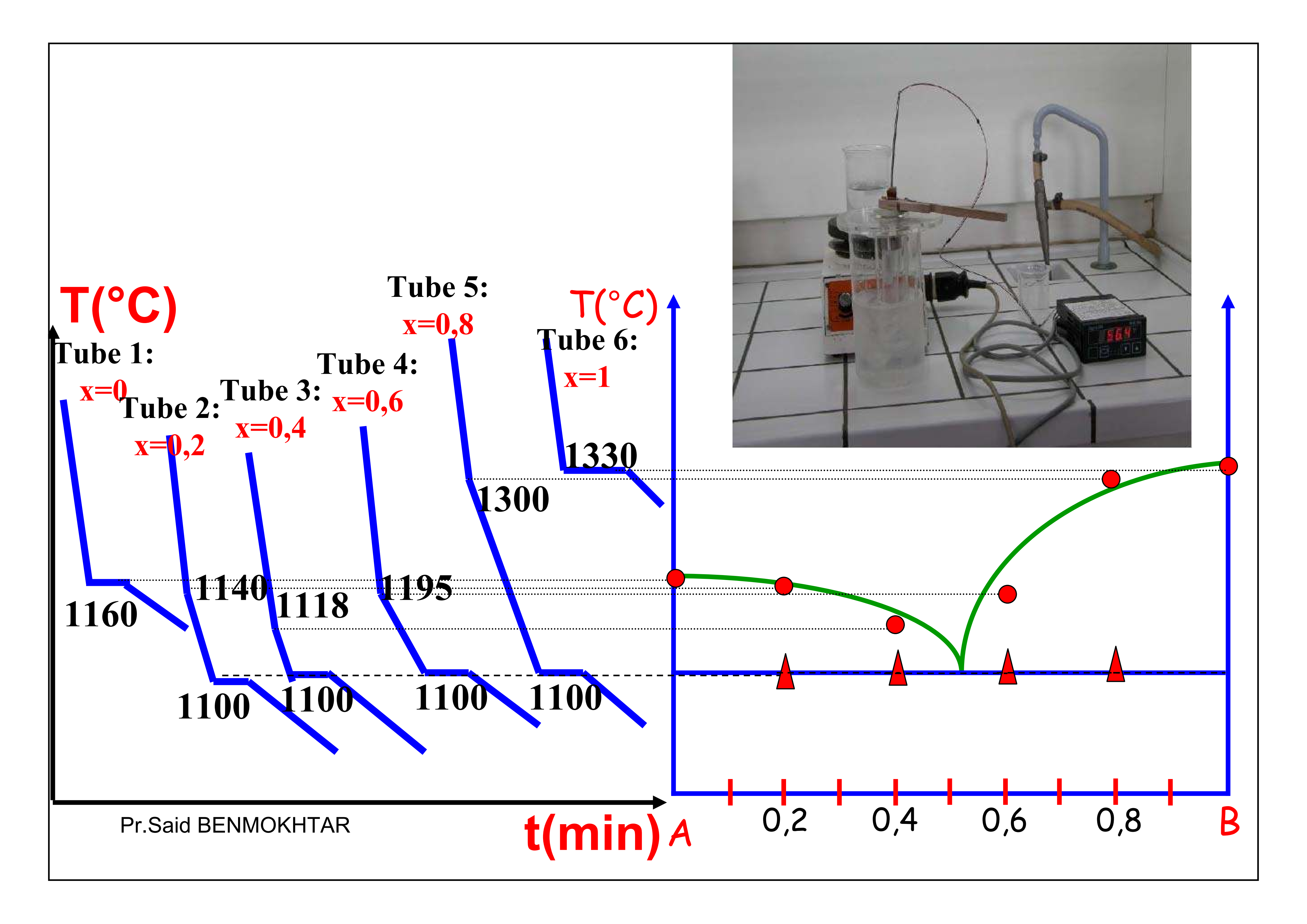


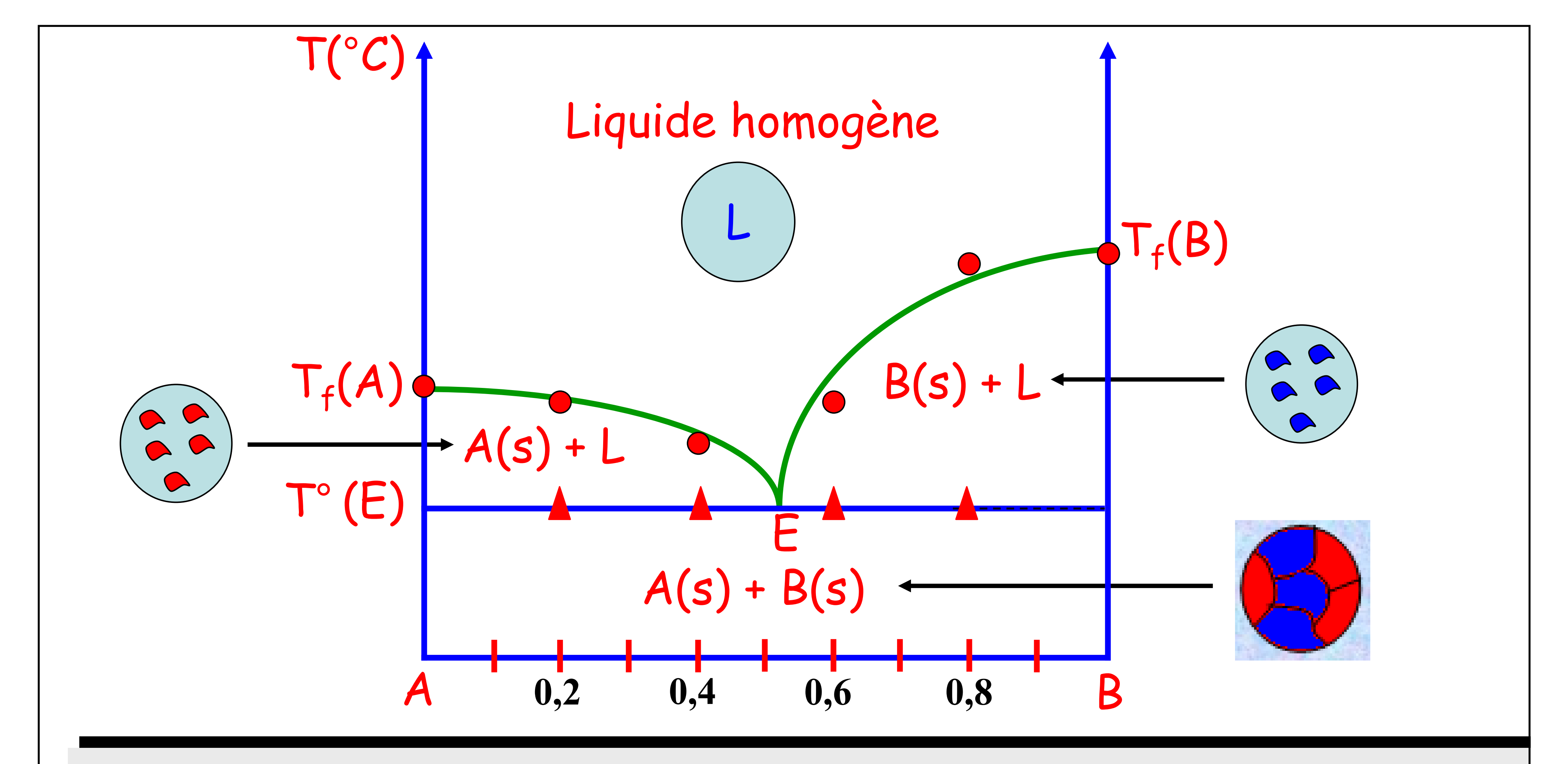
1: composé A pur

6: composé B pur

2, 3, 4, 5:

corps composés

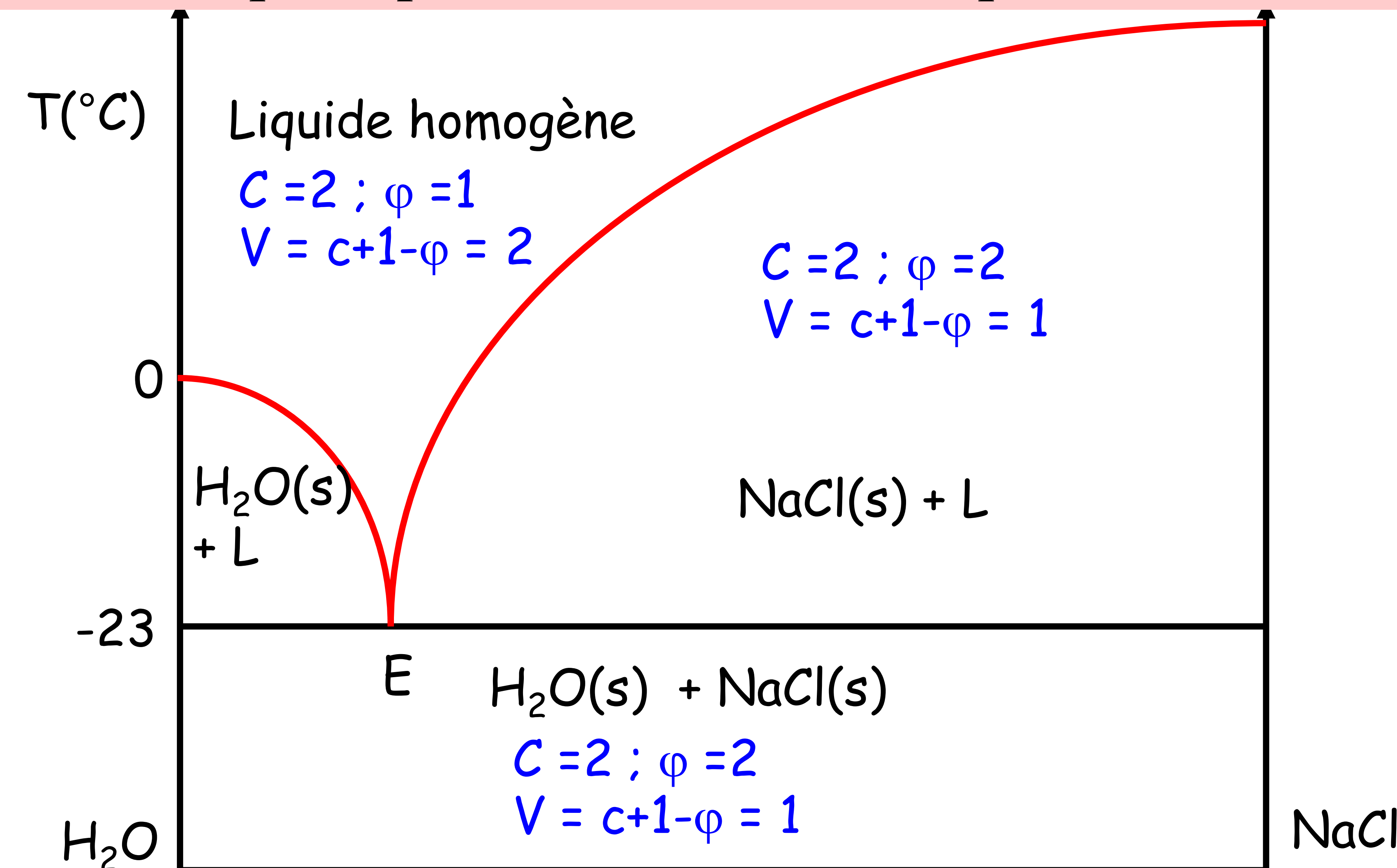

T(°C)
Tube 1:
x=0
1160
Tube 2:
x=0,2
1140
1100
Tube 3:
x=0,4
1118
1100
Tube 4:
x=0,6
1195
1100
Tube 5:
x=0,8
1300
1100
Tube 6:
x=1
1330
T(°C)
t(min)
A
0,2
0,4
0,6
0,8
B
Pr.Said BENMOKHTAR



Point eutectique : point d'un diagramme d'état correspondant à la transformation (dite *eutectique*) réversible d'une phase liquide en deux phases solides distinctes.

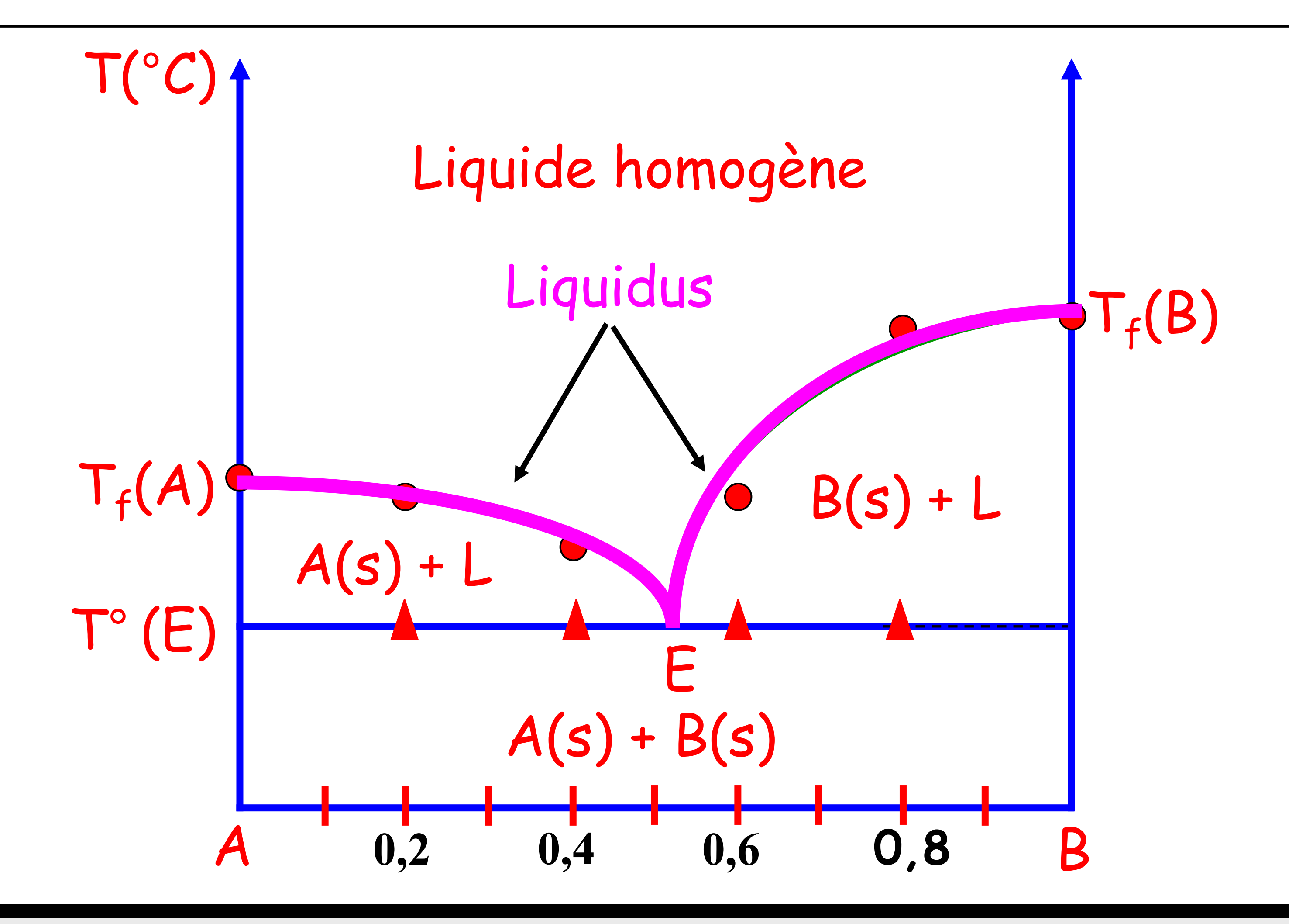
Définition : **Un eutectique est un mélange de deux corps purs qui fond et se solidifie à température constante, contrairement aux mélanges habituels. Il se comporte en fait comme un corps pur du point de vue de la fusion**

L'eutectique le plus connu est l'eutectique eau + sel.

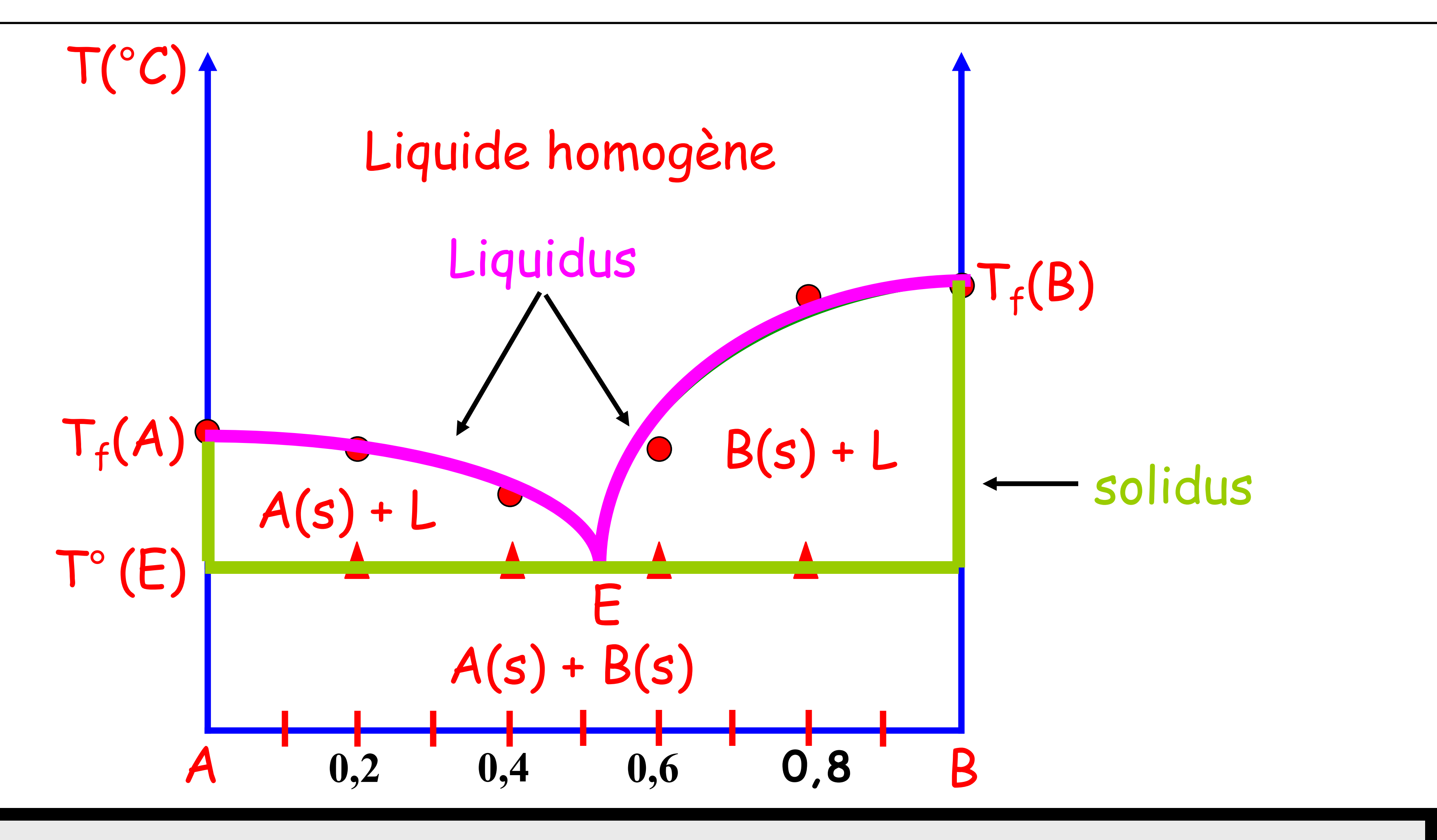


On sale les routes en hiver afin que la glace forme un eutectique avec le sel, eutectique qui est liquide à des températures négatives).

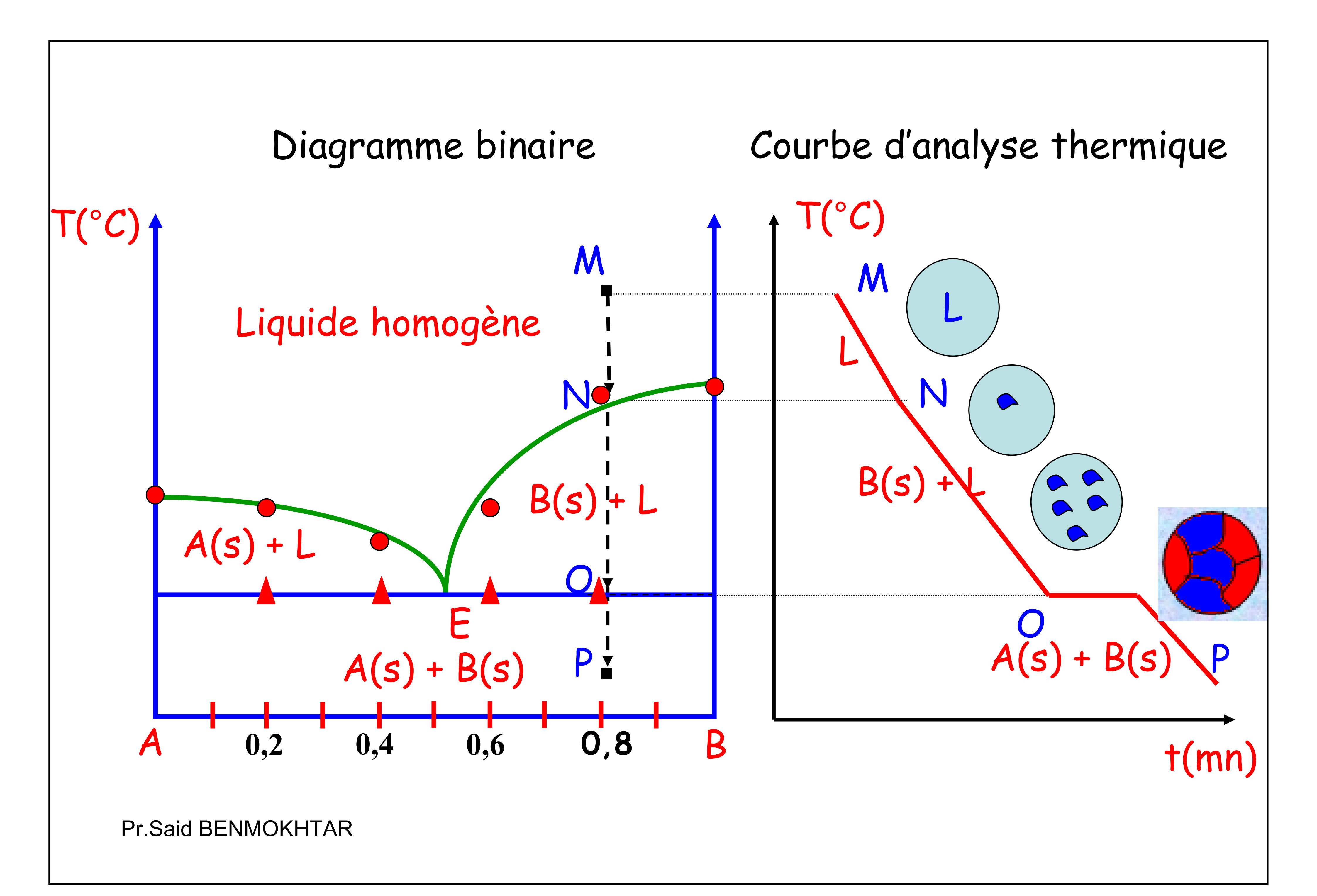




Liquidus : Courbe d'équilibre qui sépare un domaine monophasé liquide d'un domaine biphasé comprenant un liquide et un solide. Courbe d'apparition des premiers cristaux lors d'une cristallisation.

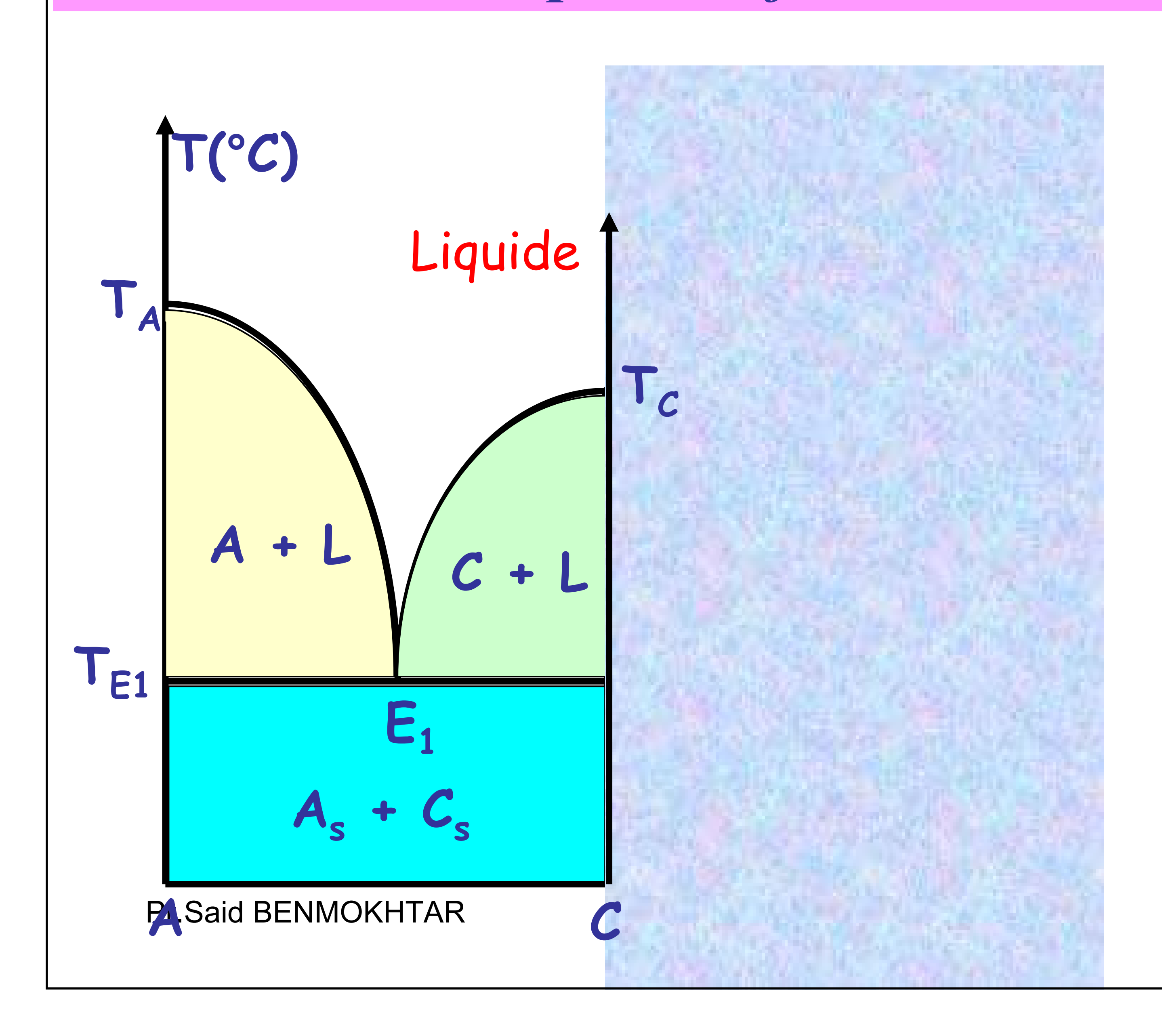


Solidus : Courbe d'équilibre séparant un domaine biphasé L+S d'un domaine biphasé ou tous les constituants sont sous forme solide. limite de température sous laquelle il ne subsiste que du solide.



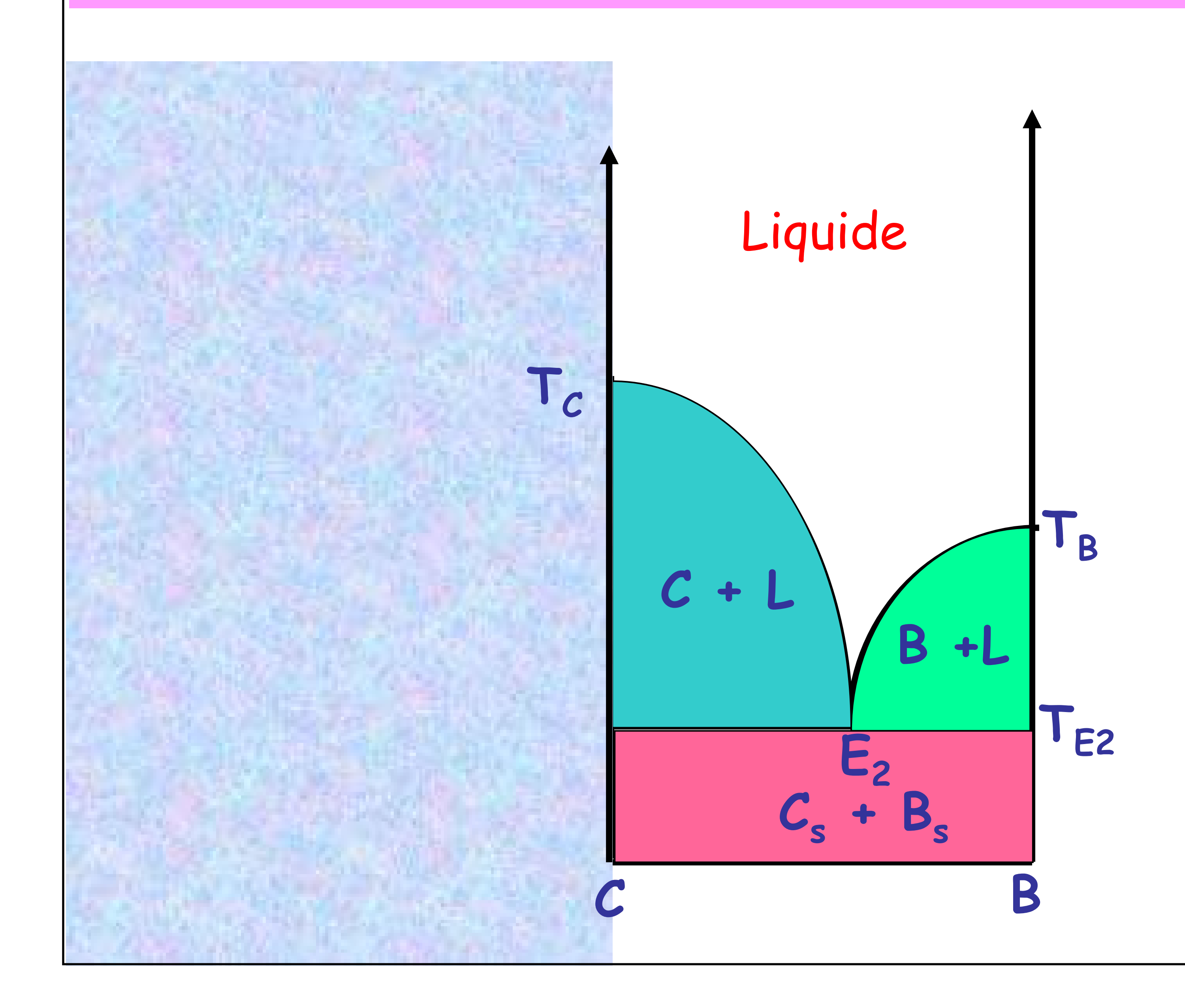
Pr.Said BENMOKHTAR

B - Constituants A et B cristallisent à l'état pur avec l'existence de composés définis entre A et B

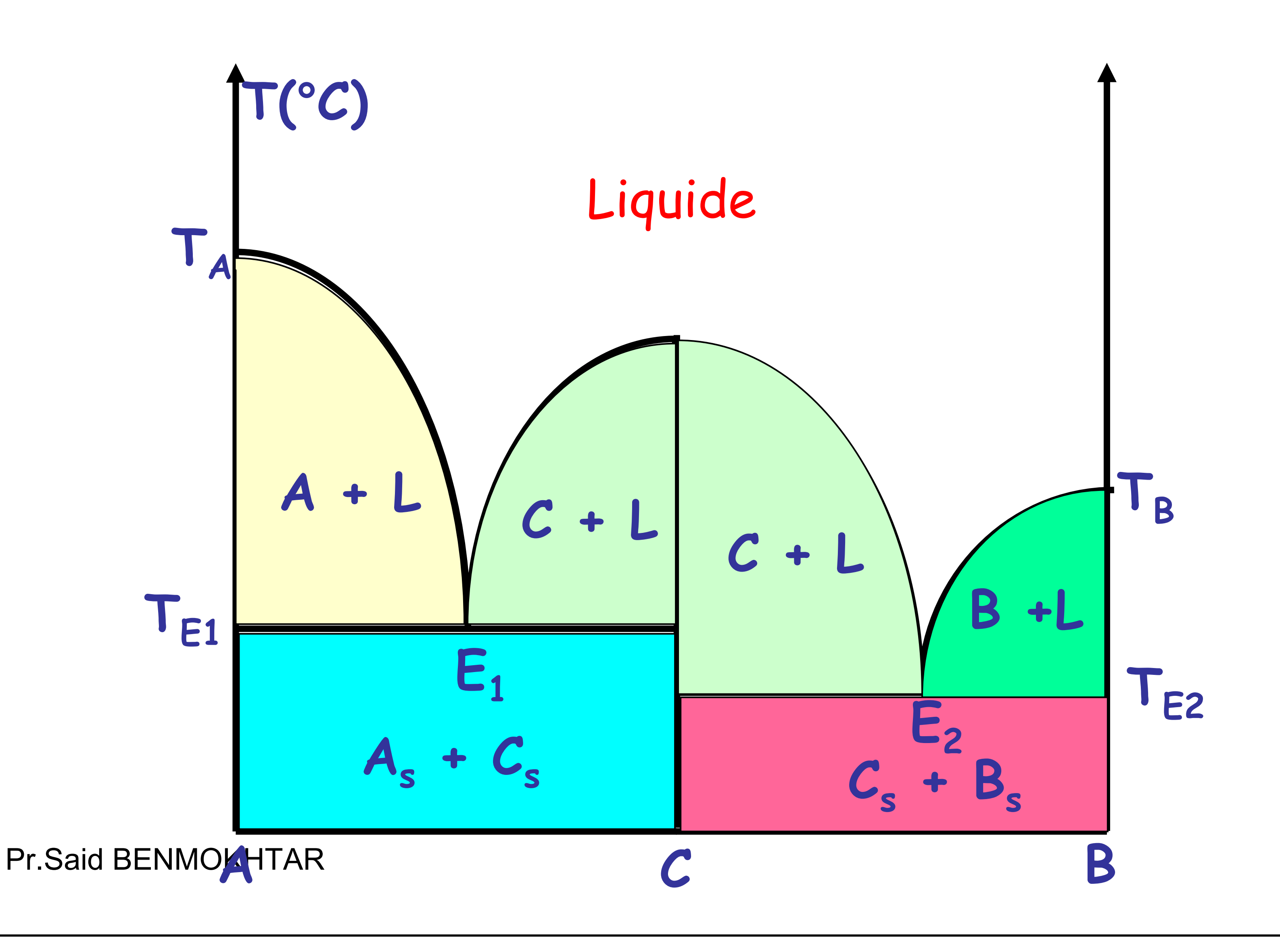


Pr. Said BENMOKHTAR

B - Constituants A et B cristallisent à l'état pur avec l'existence de composés définis entre A et B



B - Constituants A et B cristallisent à l'état pur avec l'existence de composés définis entre A et B



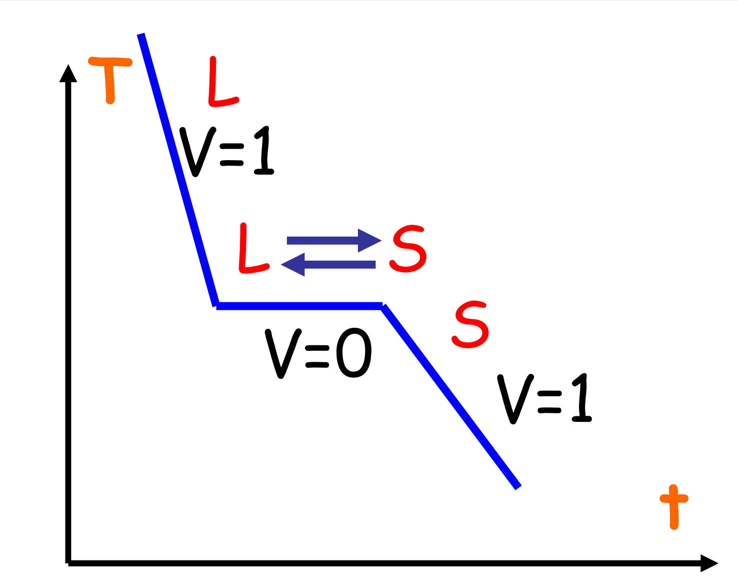
Pr.Said BENMOKHTAR

Définition:

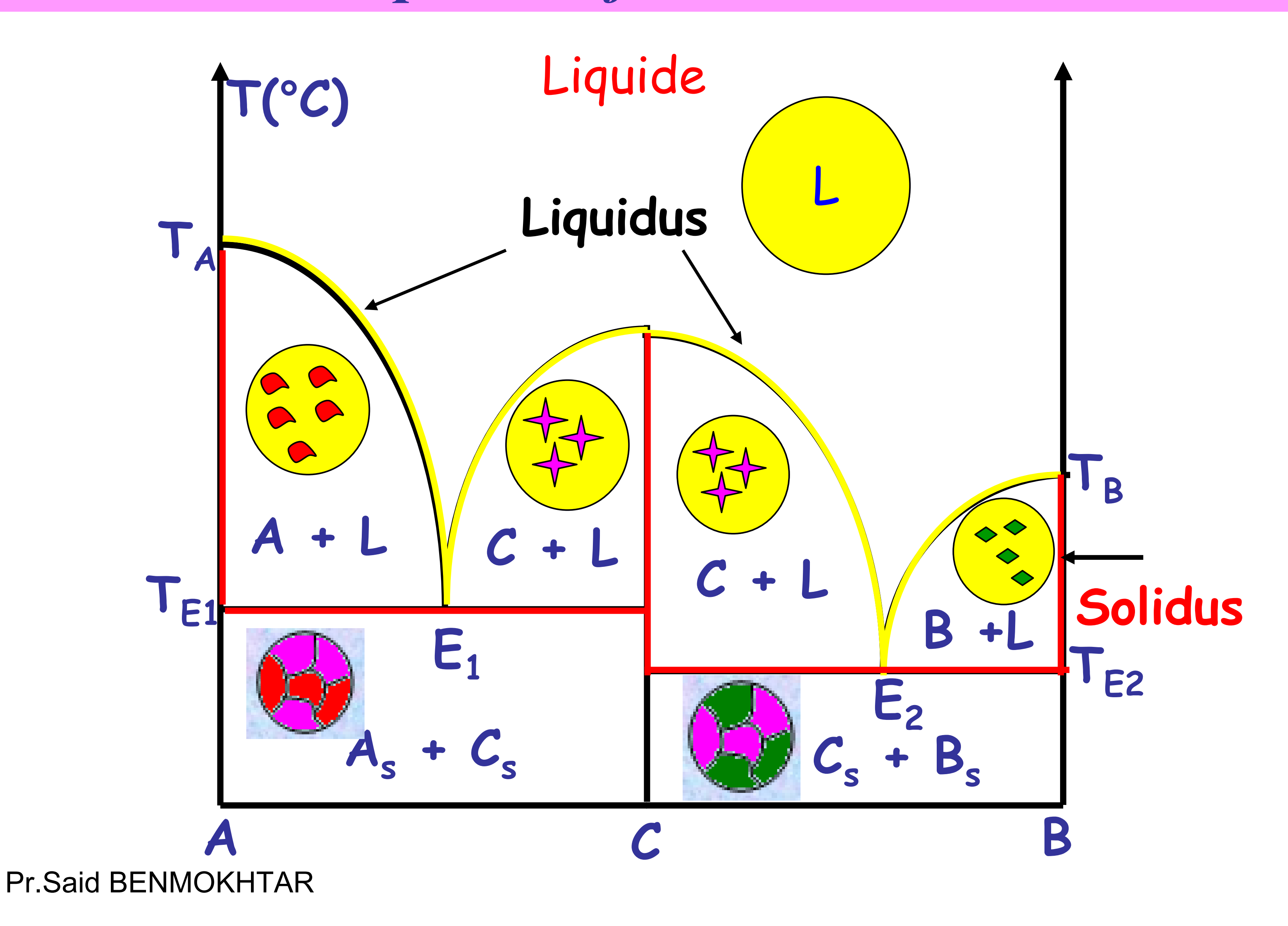
Un composé défini à fusion congruente est un composé dont le liquide et le solide ont même composition.

$$\text{Liquide} \rightleftharpoons C_{(crist)}$$

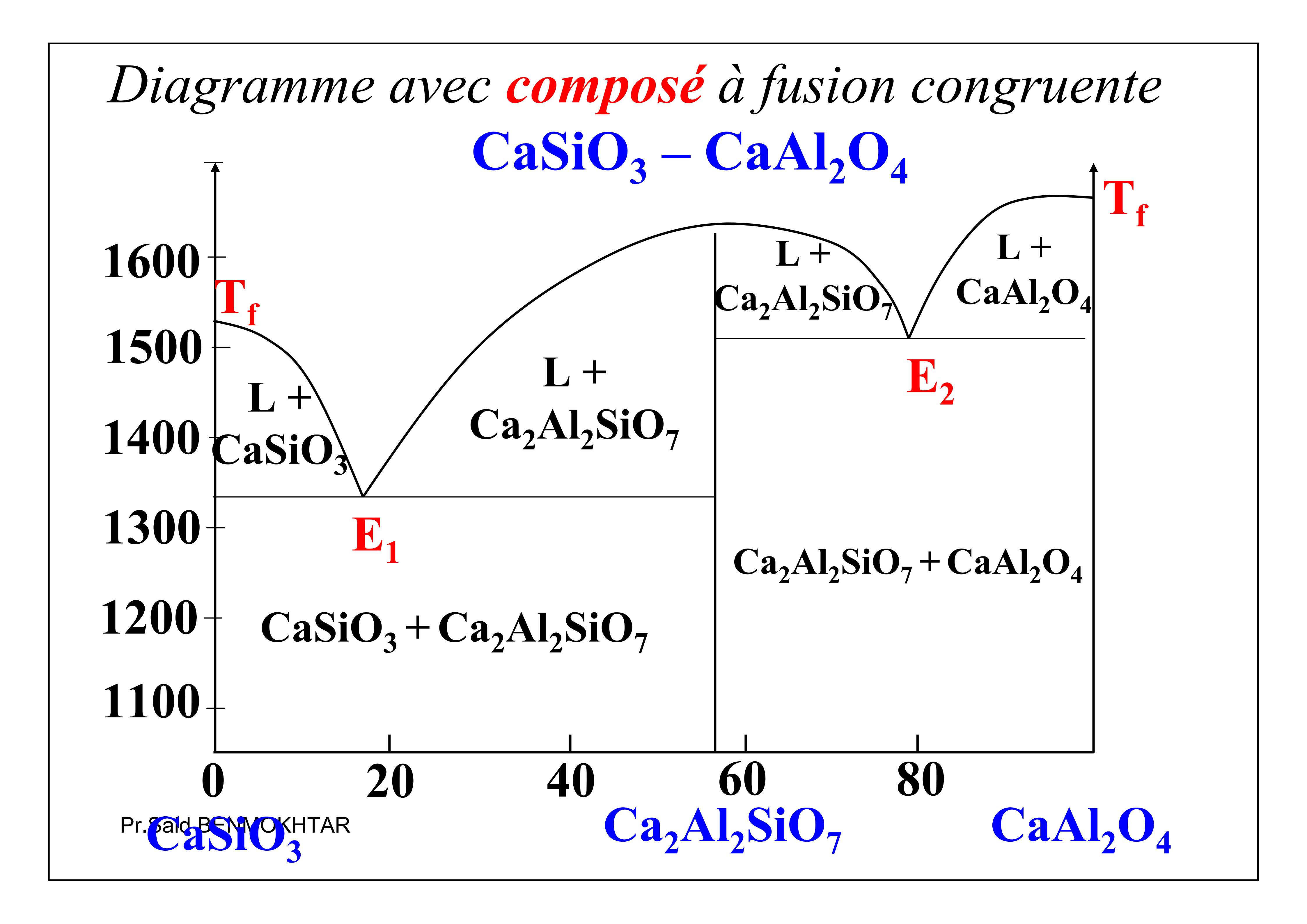
Le composé défini a une structure cristalline qui lui est propre et se comporte comme un corps pur.

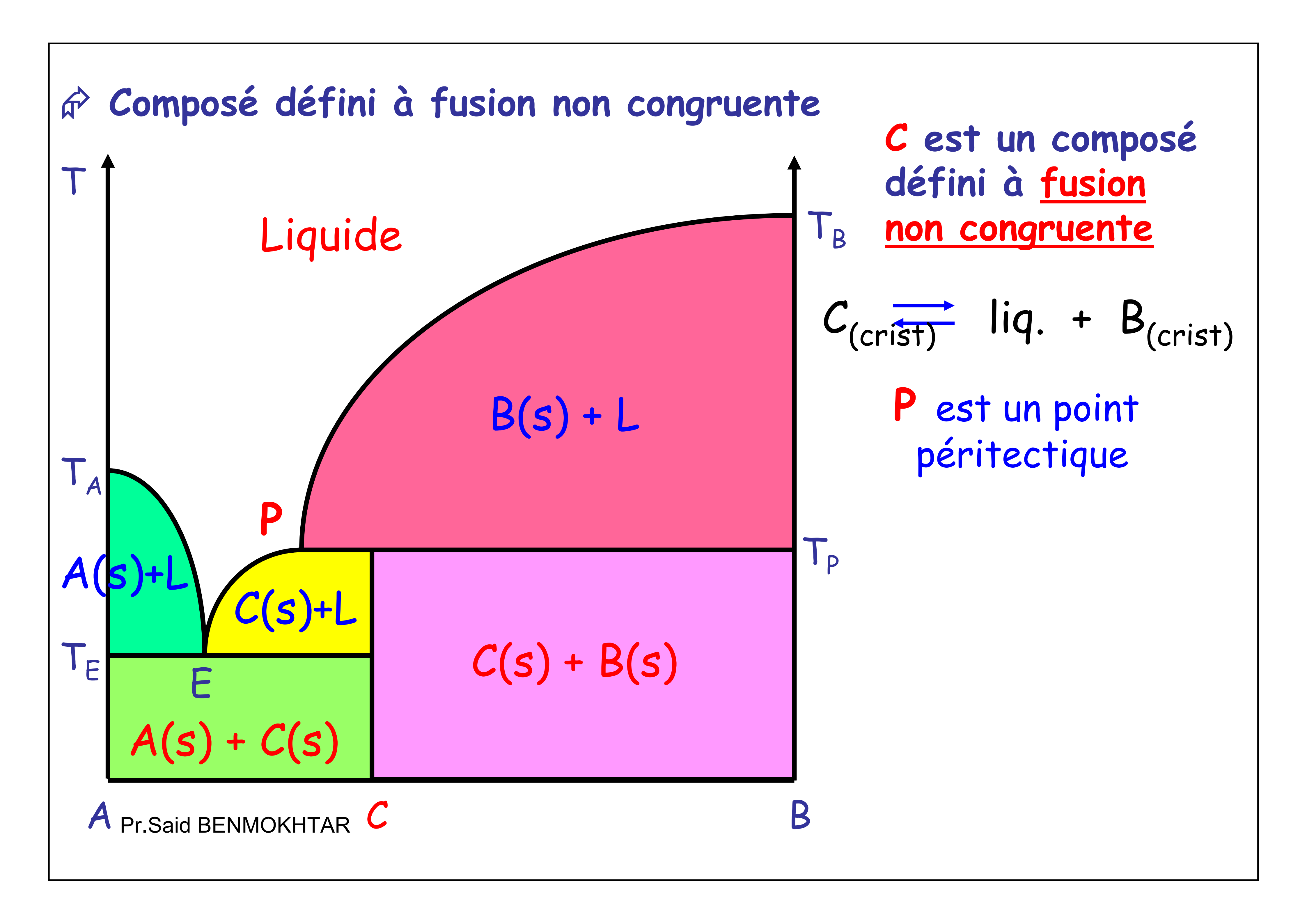


B - Constituants A et B cristallisent à l'état pur avec l'existence de composés définis entre A et B



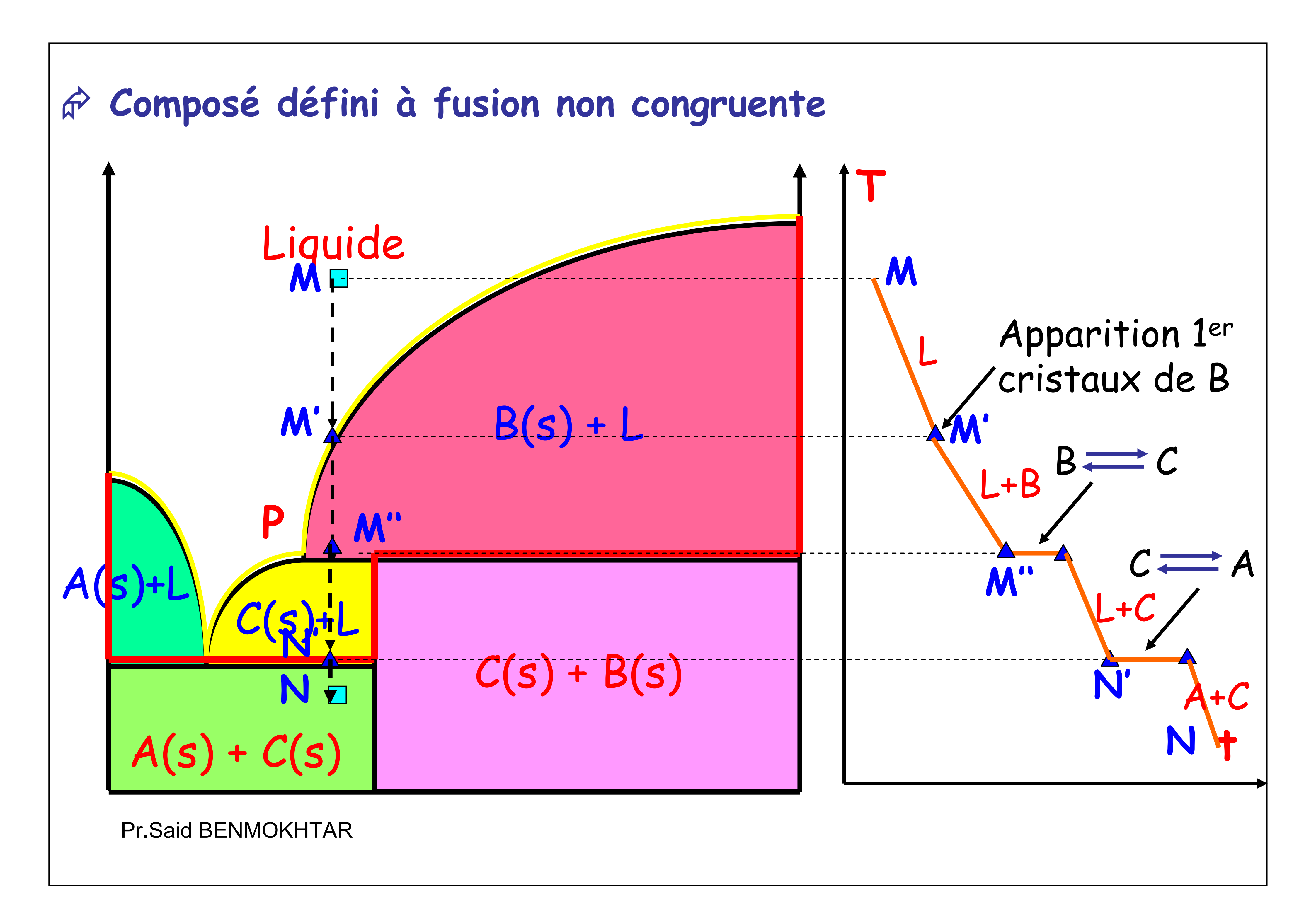
Pr.Said BENMOKHTAR


Diagramme avec composé à fusion congruente
$CaSiO_3 – CaAl_2O_4$
1600
1500
1400
1300
1200
1100
T_f
T_f
L + $CaSiO_3$
L + $Ca_2Al_2SiO_7$
L + $Ca_2Al_2SiO_7$
L + $CaAl_2O_4$
E_1
E_2
$CaSiO_3 + Ca_2Al_2SiO_7$
$Ca_2Al_2SiO_7 + CaAl_2O_4$
0
20
40
60
80
$CaSiO_3$
$Ca_2Al_2SiO_7$
$CaAl_2O_4$
Pr. Saïd BENMOKHTAR



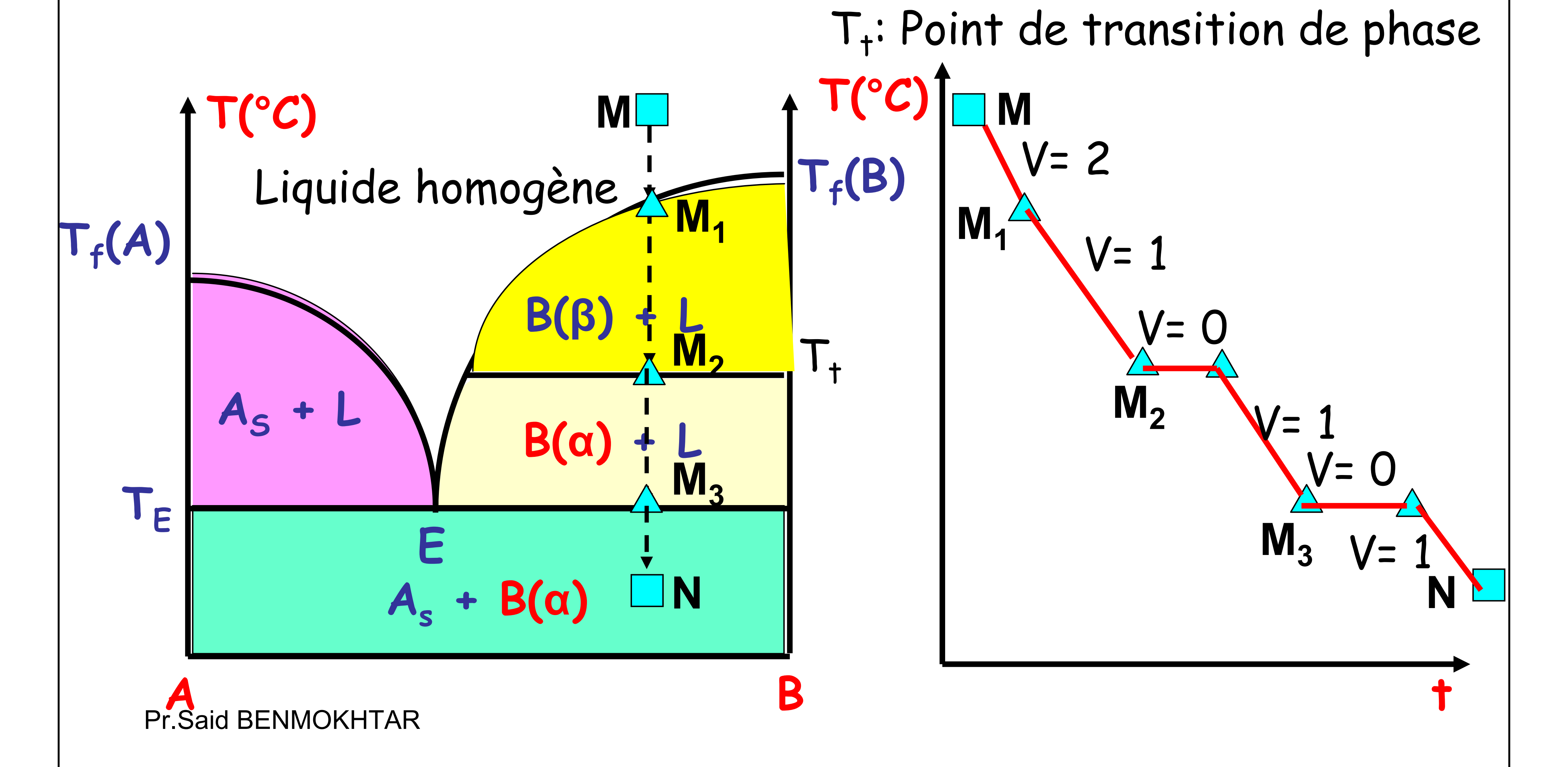
Composé défini à fusion non congruente
T
Liquide
T_B
C est un composé défini à fusion non congruente
$C_{(crist)} \rightleftharpoons$ liq. + $B_{(crist)}$
B(s) + L
P est un point péritectique
T_A
P
T_P
A(s)+L
C(s)+L
T_E
C(s) + B(s)
E
A(s) + C(s)
A
Pr.Said BENMOKHTAR
C
B

Composé défini à fusion non congruente

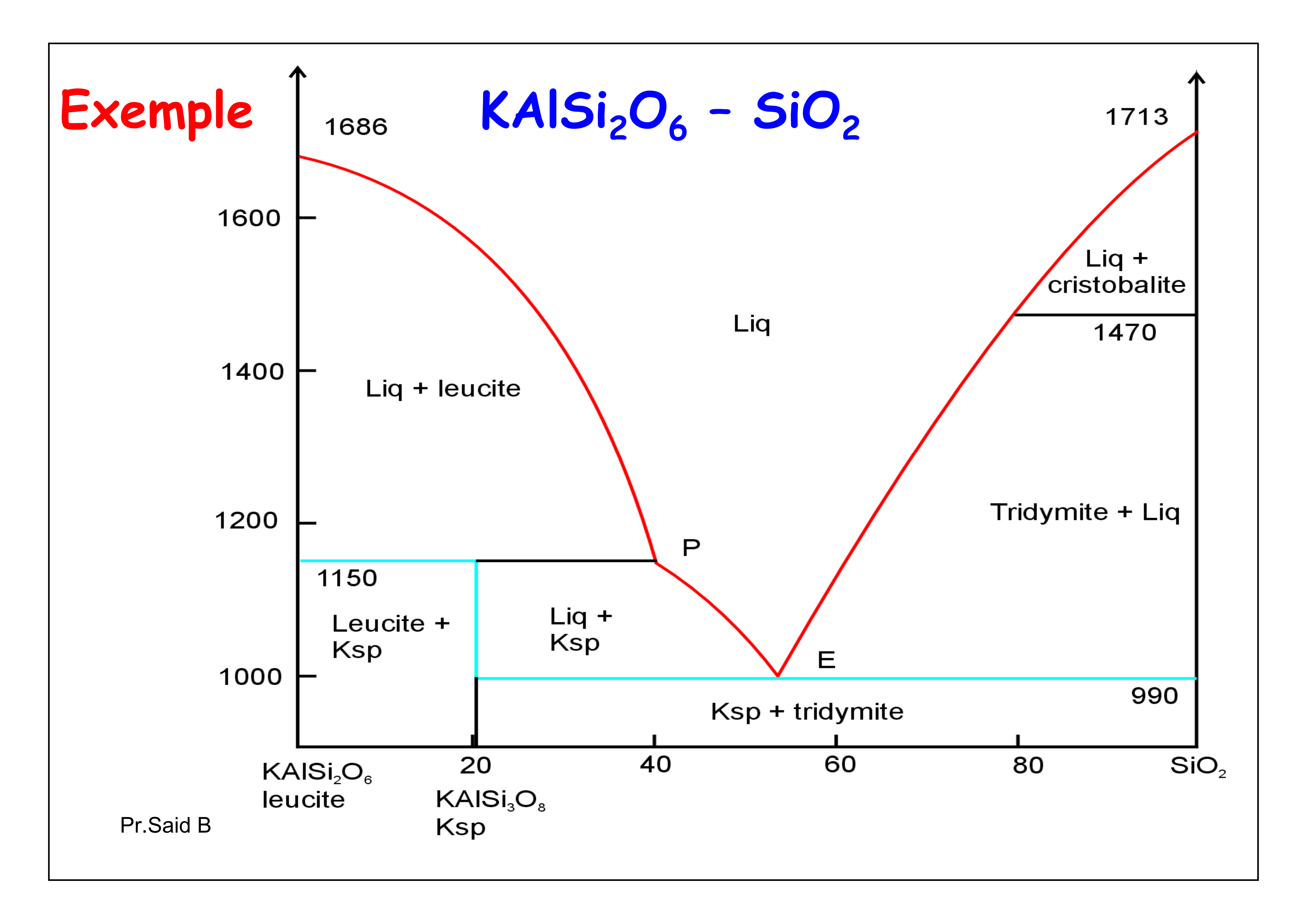


Pr.Said BENMOKHTAR

C - Constituants A et B cristallisent à l'état pur et l'un des constituants donne naissance à deux variétés allotropiques



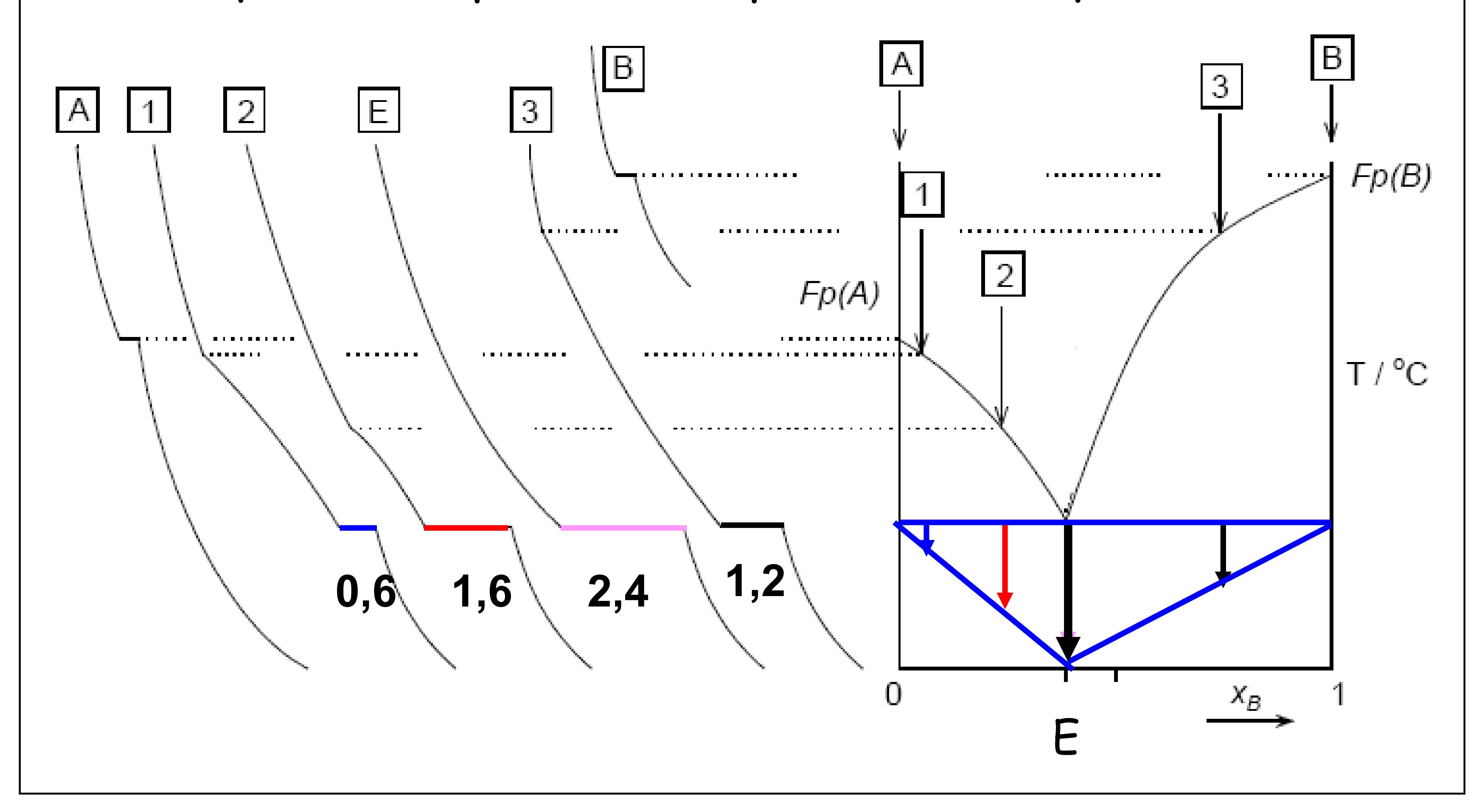
Pr.Said BENMOKHTAR



Exemple
$KAlSi_2O_6$ - SiO_2
1686
1713
1600
1400
1200
1000
Liq + cristobalite
1470
Liq
Liq + leucite
Tridymite + Liq
P
1150
Leucite + Ksp
Liq + Ksp
E
990
Ksp + tridymite
$KAlSi_2O_6$ leucite
20
40
60
80
SiO_2
$KAlSi_3O_8$ Ksp
Pr.Said B

Diagramme de TAMMAN

indique la composition du point eutectique à x



V-B

Diagramme avec miscibilté totale à l'état solide

Pr.Said BENMOKHTAR

Miscibilité = formation d'un mélange parfaitement homogène. Une miscibilité totale à l'état solide signifie que, lorsque le système est solidifié, il ne reste qu'une seule phase en présence.

Miscibilité totale

Non Miscibilité

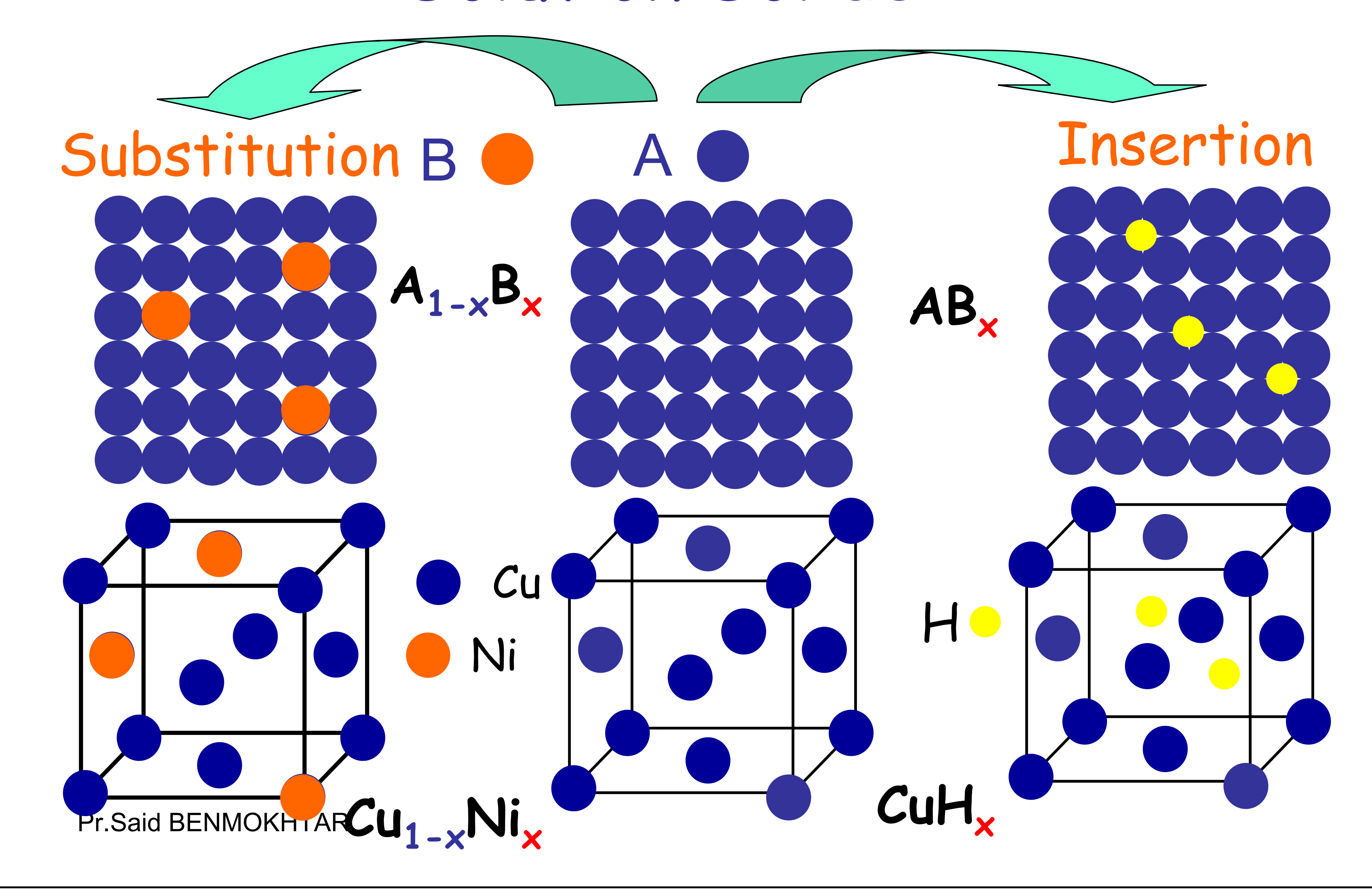
b)

a)

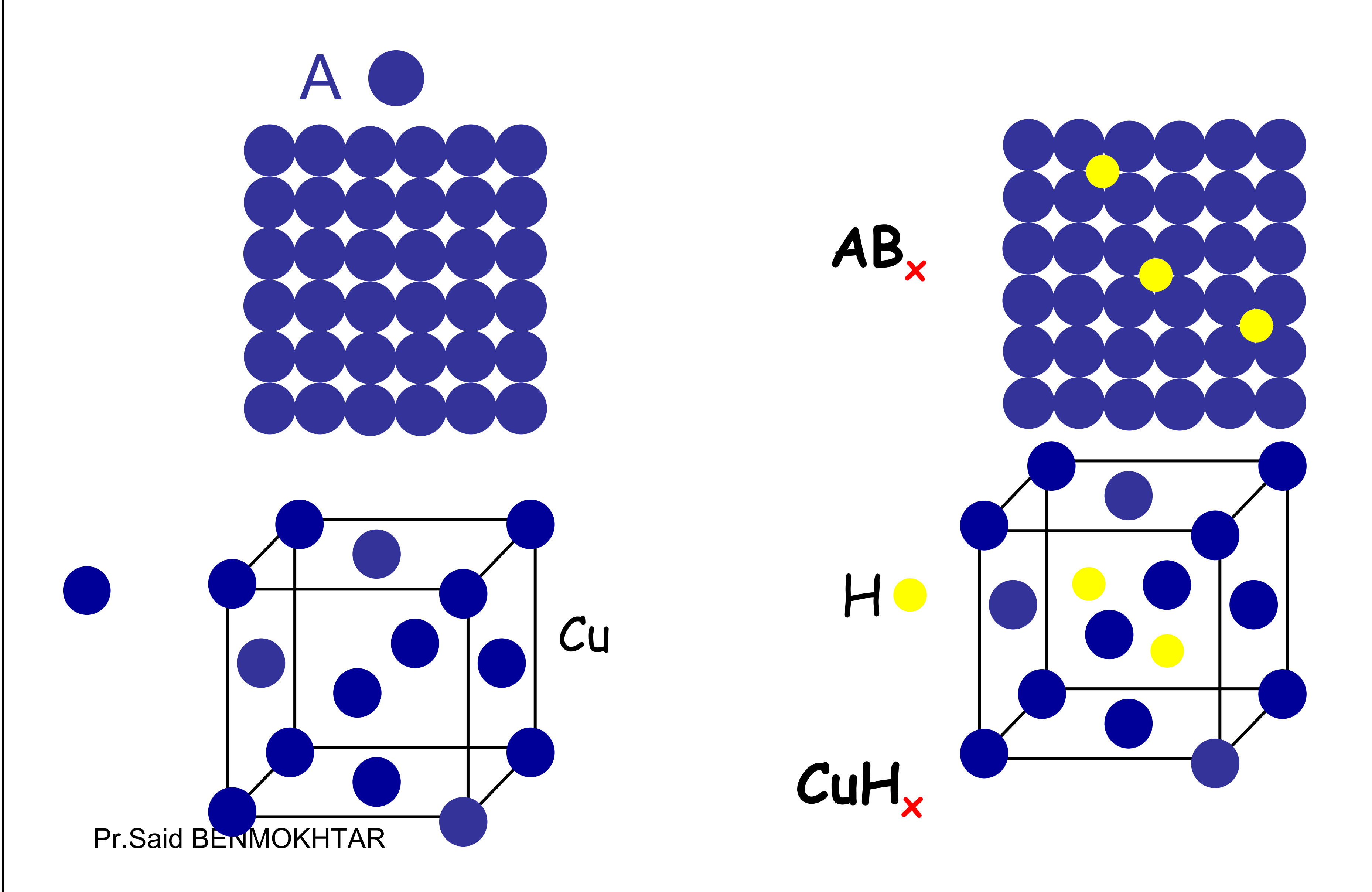
Solution : c'est un mélange homogène sous la forme d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide de deux ou plusieurs espèces chimiques.

Pour deux espèces chimiques A et B, on aura un mélange intime à l'échelle atomique.

Dans les solides : problèmes de diffusion atomique Beaucoup plus lente


Solution Solide
Substitution B
A
Insertion
$A_{1-x}B_x$
AB_x
Cu
Ni
H
$Cu_{1-x}Ni_x$
CuH_x
Pr.Said BENMOKHTAR

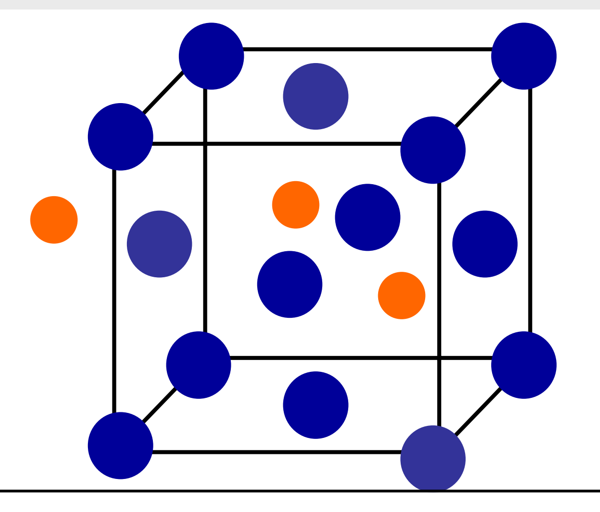
Solution Solide d'insertion



Pr.Said BENMOKHTAR

Une solution solide d'insertion est une solution solide où l'atome dissout occupe les interstices du réseau du solvant.

Donc l'atome en insertion vient occuper les sites tétraédriques (T) et octaédriques (O) cristallographiques.

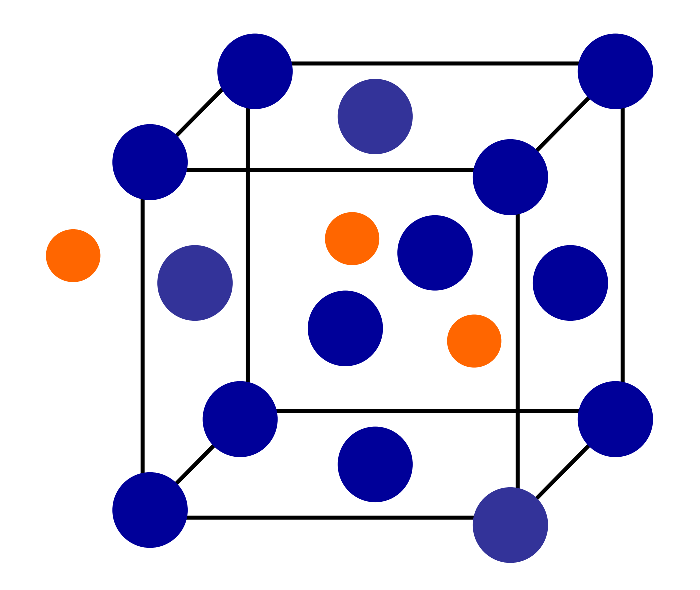


La solution solide interstitielle ne peut donc exister que lorsque les atomes de soluté sont très petits par rapport à celui du solvant.

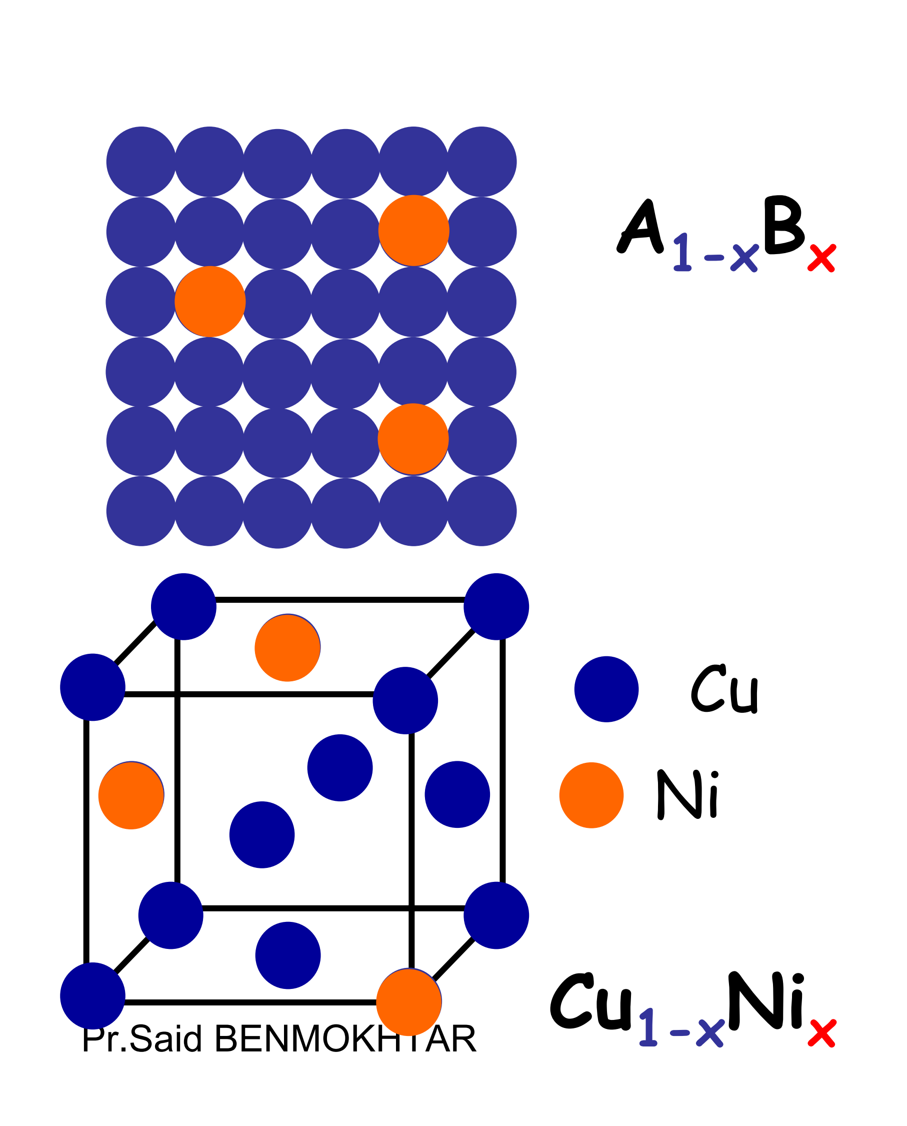
D'après la théorie de *Hume -Rothery*, la condition nécessaire pour qu'un atome B se mette en insertion dans un réseau A est:

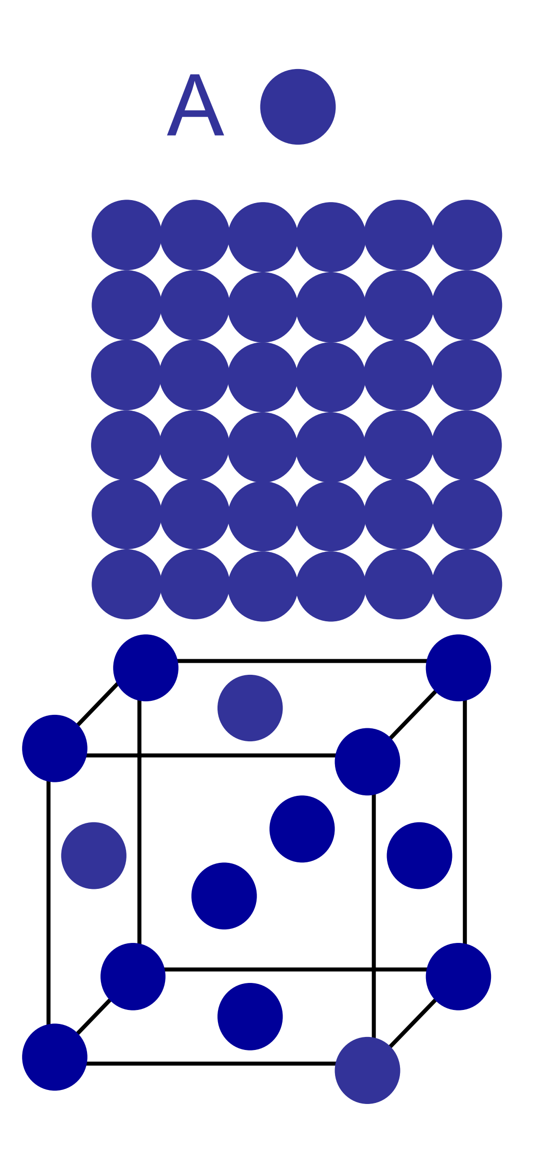
$$\frac{r_B}{r_A} < 0,59$$

☙ On notera par conséquent que seuls les atomes comme suit : H (Hydrogène), O (Oxygène), C (Carbone), B (Bore)… peuvent former des solutions interstitielles (solides d'insertion).



Solution Solide de substitution





Une solution solide de substitution est une solution solide où *<u>les atomes de soluté B</u>* occupent une fraction de sites *<u>des atomes A</u>*.

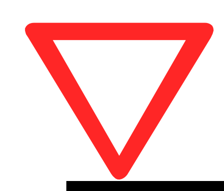
La structure cristalline n'est pas modifiée et on peut supposer que les atomes de A et de B sont répartis aléatoirement dans les sites du réseau : c'est à dire de façon statistiquement homogène.

A quelles conditions existent ces solutions ?

☙ Tout d'abord, il faut que les atomes de A et de B aient des rayons (atomiques) ne différant que de 15% au maximum.

☙ Les structures de A et de B doivent être voisines (i.e. deux cubiques faces centrées (CFC)).

☙ La différence d'électronégativité entre A et B doit être faible.



Règle générale, pour que deux composants soient entièrement miscibles à l'état solide, quatre conditions doivent être remplies:

(a) différences de diamètres atomiques inférieures à 15%

(b) mêmes structures cristallines

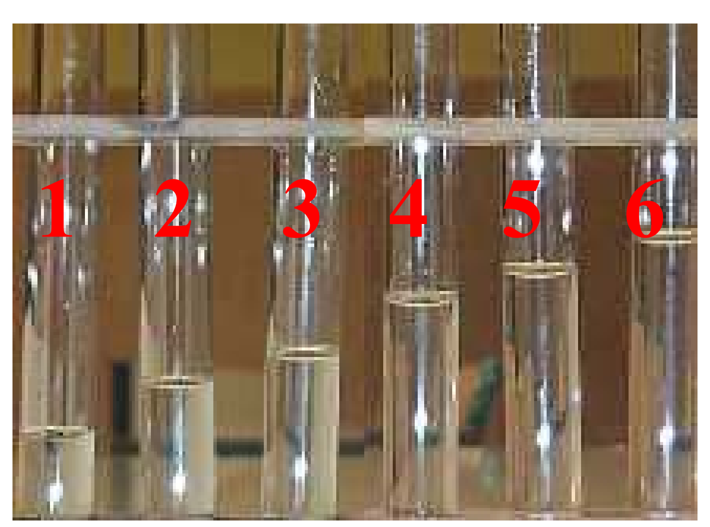
(c) valences égales

(d) électronégativités semblables

Comment tracer expérimentalement un diagramme binaire

Pr.Said BENMOKHTAR

Comment tracer expérimentalement un diagramme binaire



1: composé A pur

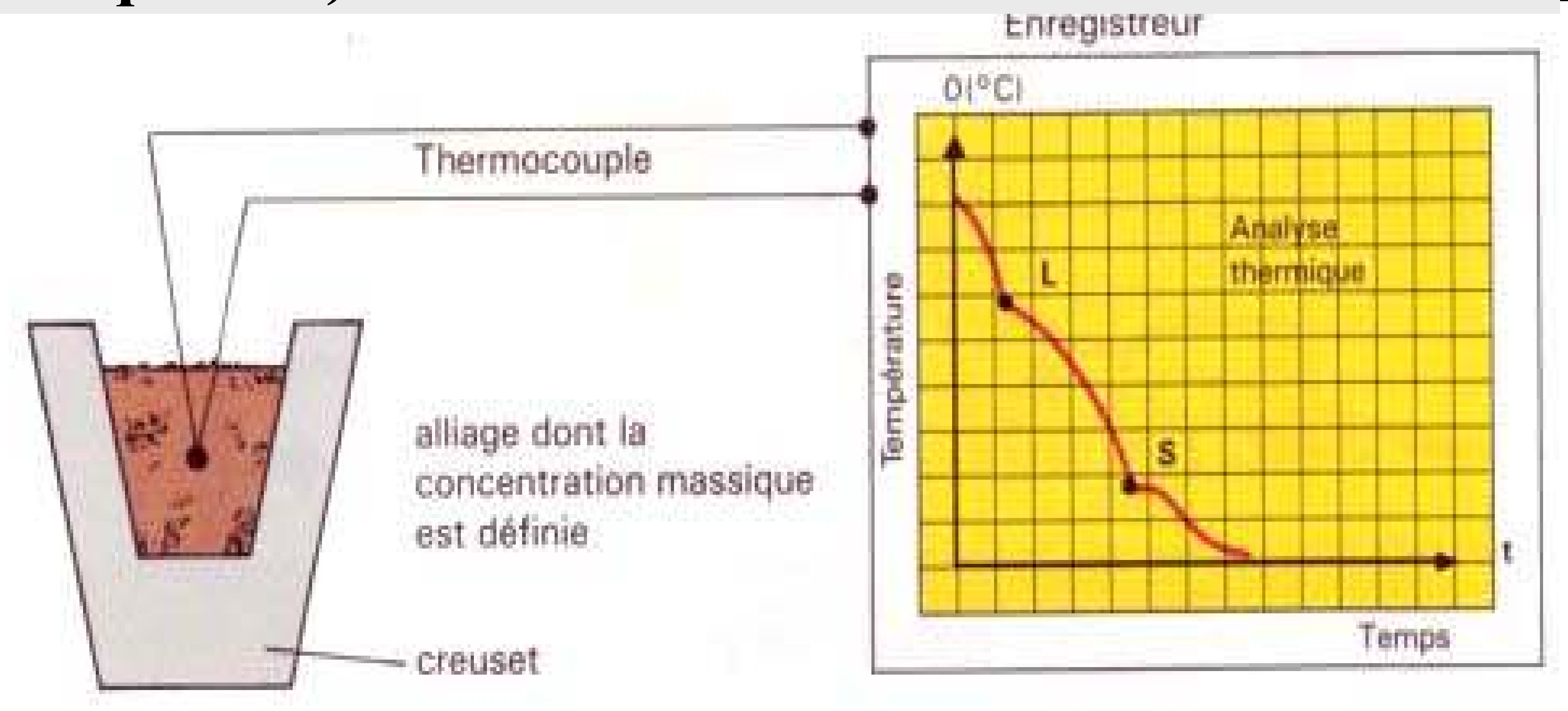
6: composé B pur

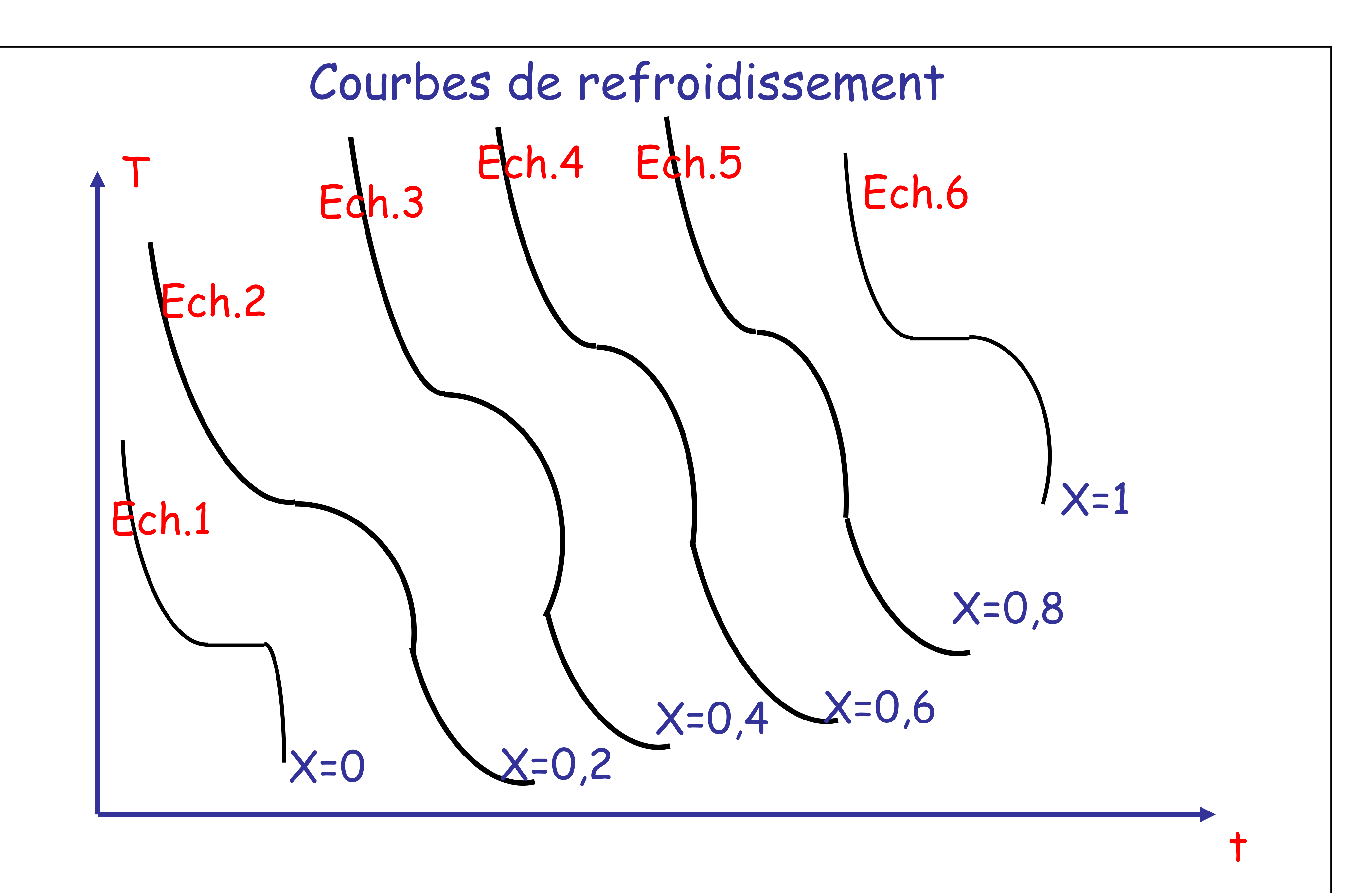
2, 3, 4, 5:
corps composés

Pr.Said BENMOKHTAR

Comment tracer expérimentalement un diagramme binaire

Chaque concentration sera étudiée thermiquement lors du refroidissement de binaire considéré. Le refroidissement doit être très lent (condition d'équilibre).

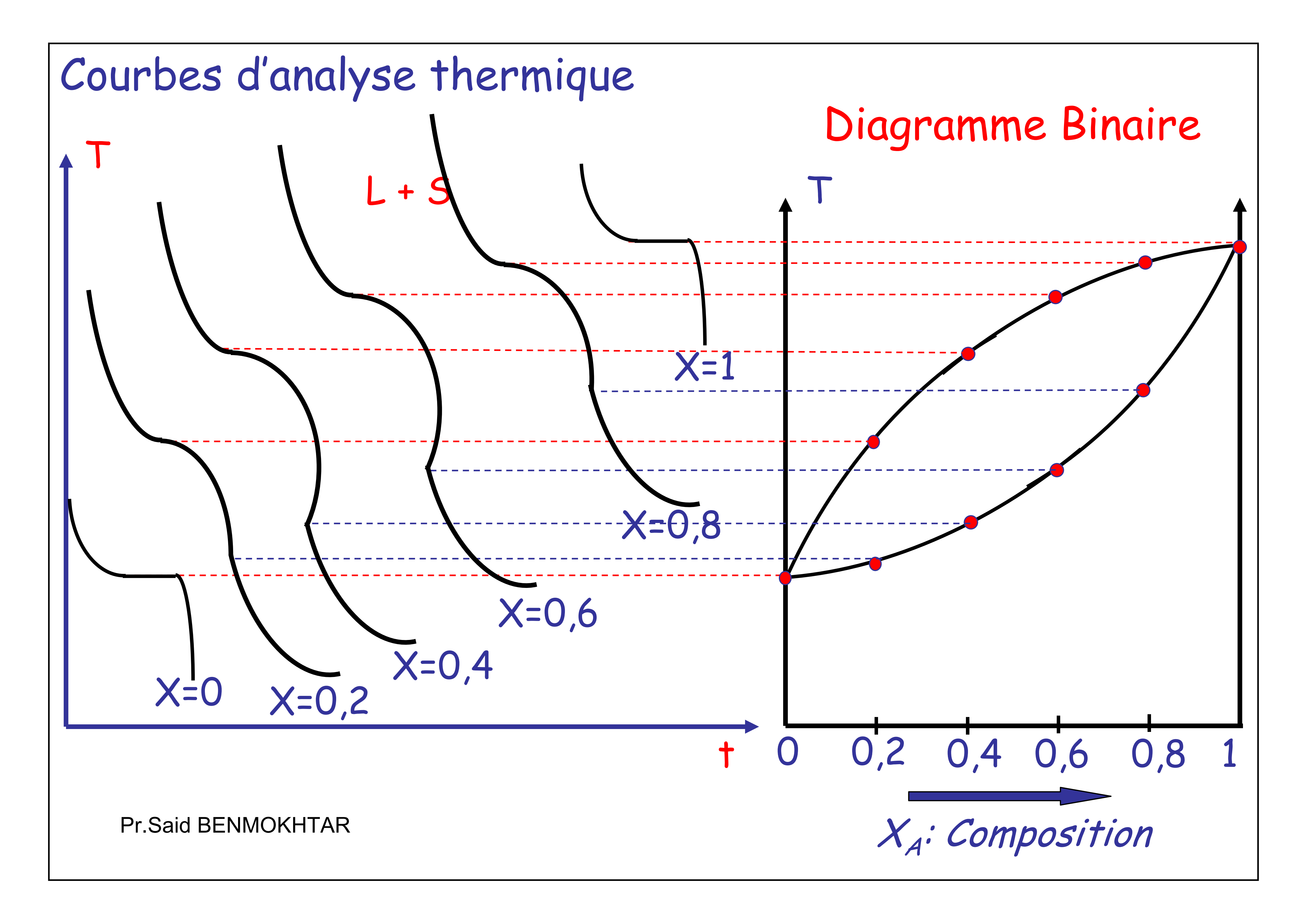




Pr.Said BENMOKHTAR

Diagramme avec un seul fuseau

Pr.Said BENMOKHTAR


Courbes d'analyse thermique
Diagramme Binaire
T
L + S
T
X=1
X=0,8
X=0,6
X=0,4
X=0
X=0,2
t
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
X_A: Composition
Pr.Said BENMOKHTAR

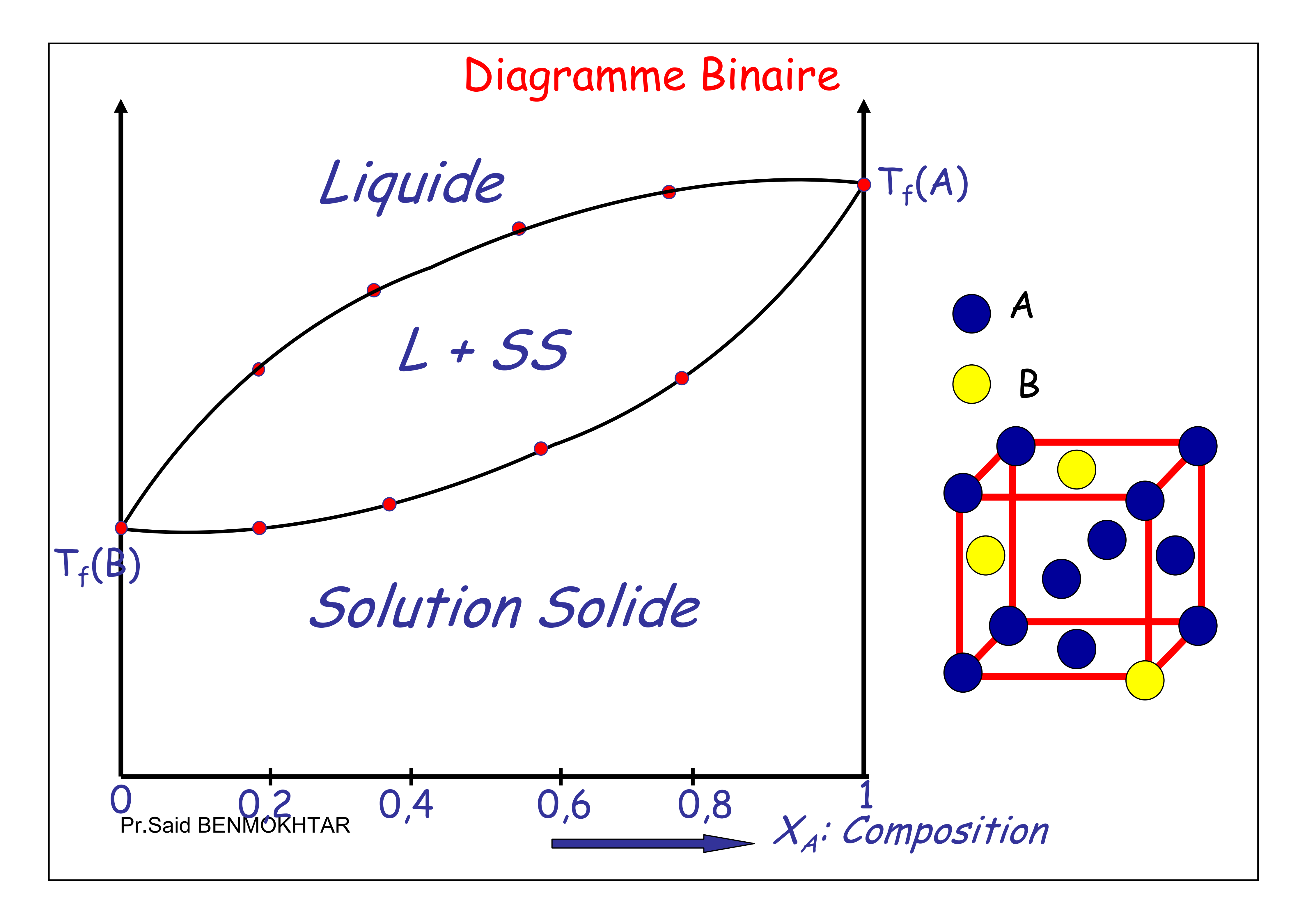
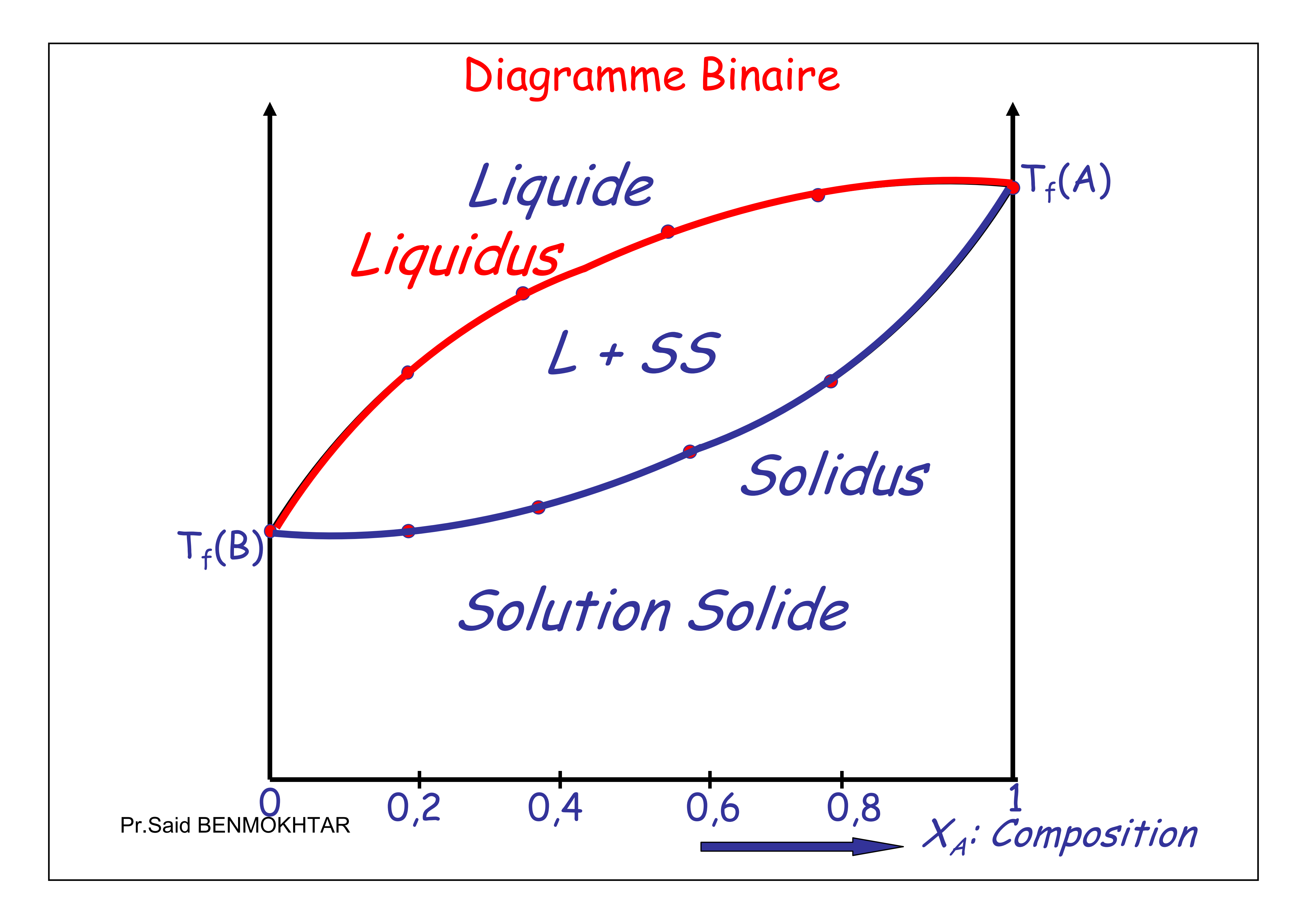


Diagramme Binaire
Liquide
L + SS
Solution Solide
$T_f(A)$
$T_f(B)$
A
B
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
X_A: Composition
Pr.Said BENMOKHTAR



Pr.Said BENMOKHTAR

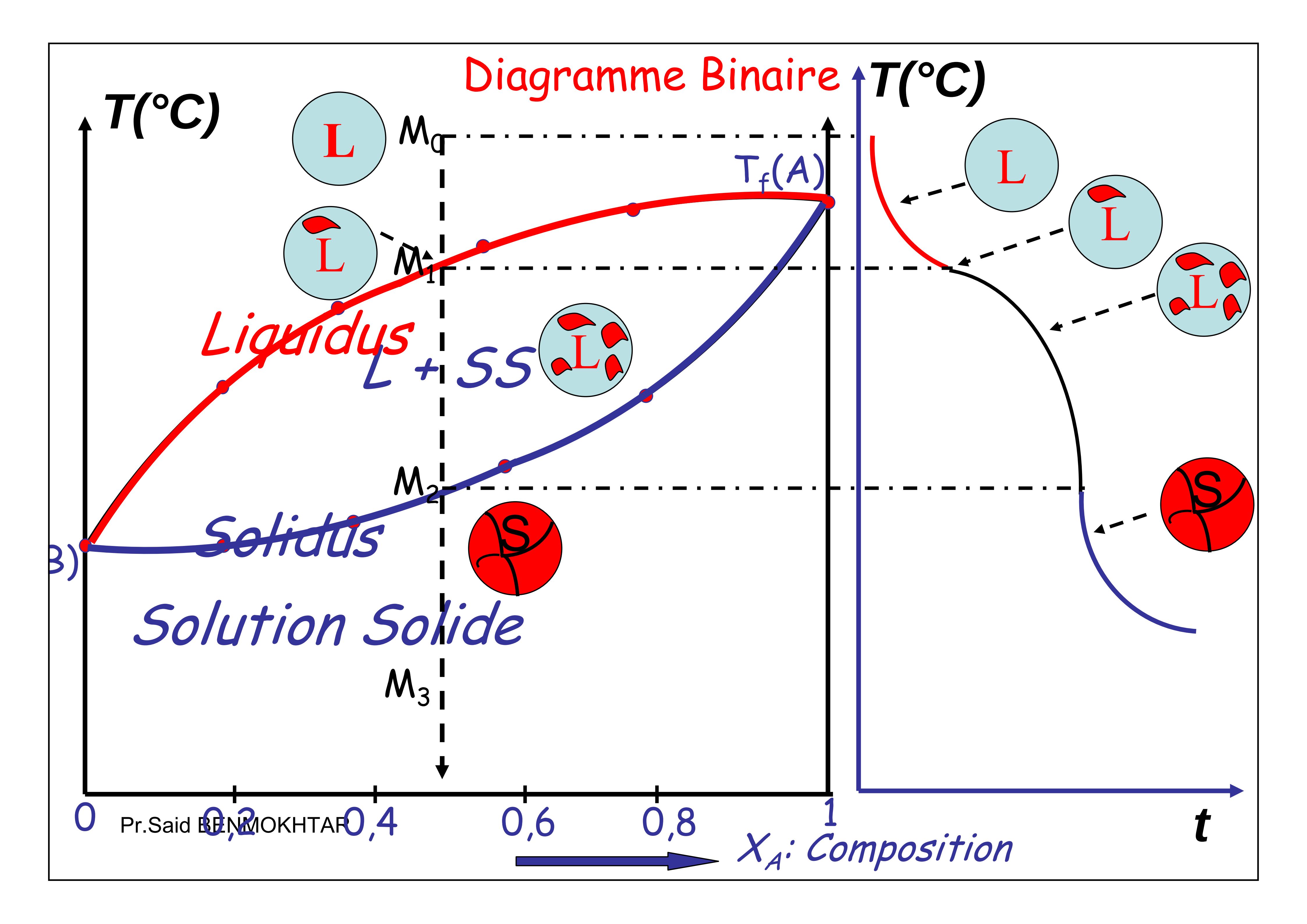


Diagramme Binaire
T(°C)
T(°C)
L
M0
M1
M2
M3
Tf(A)
Liquidus
L + SS
Solidus
Solution Solide
S
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
XA: Composition
t
Pr.Said BENMOKHTAR

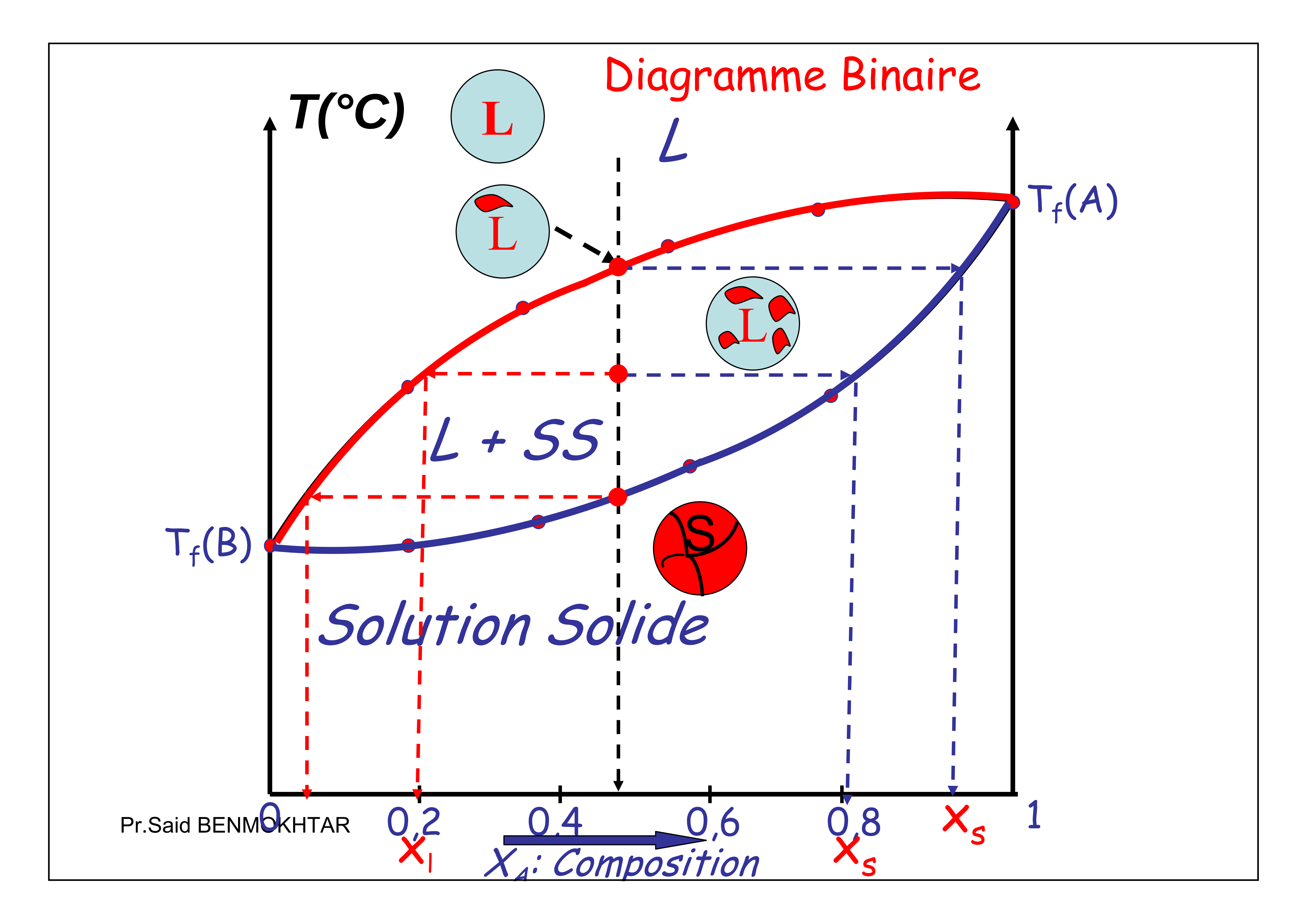
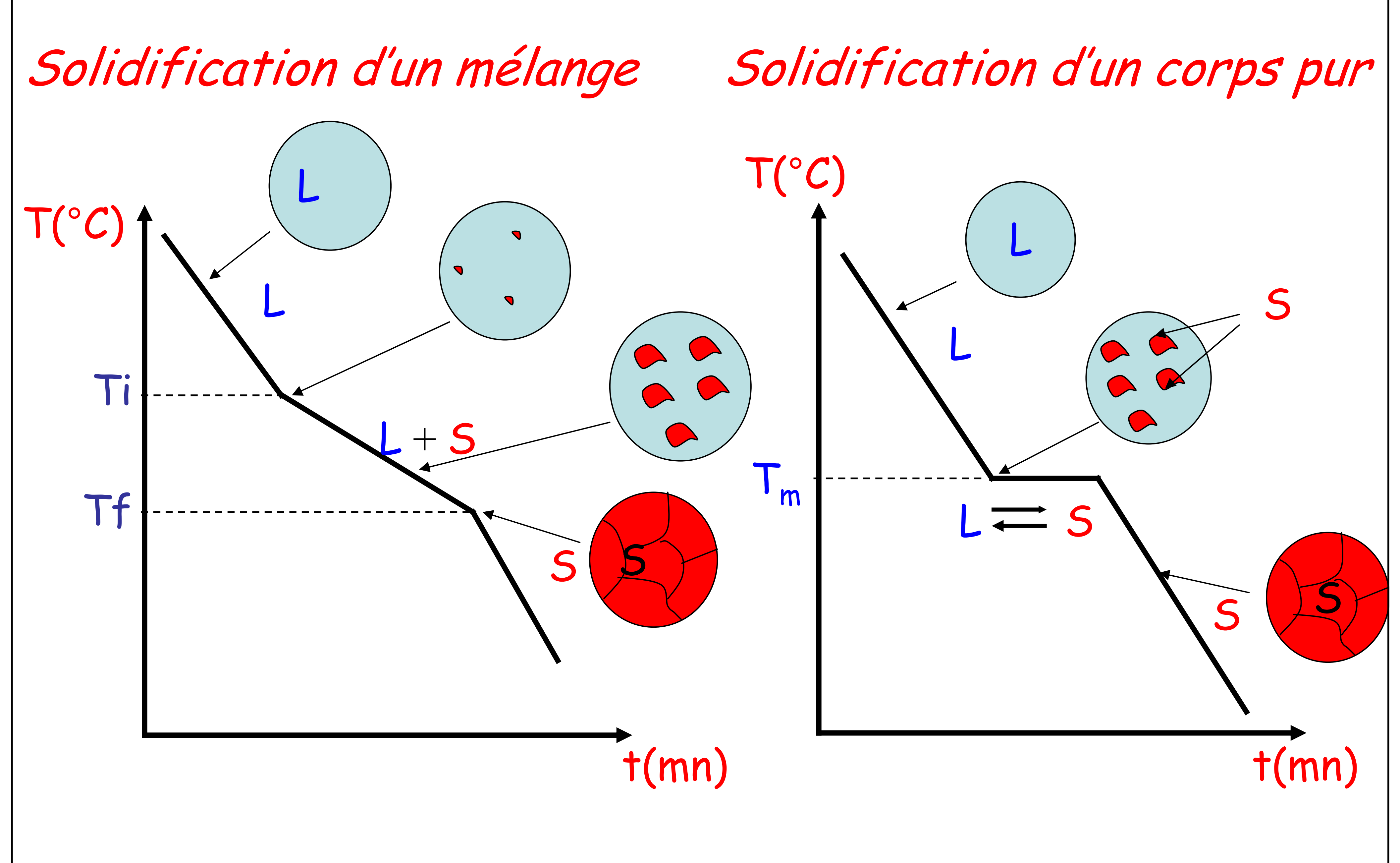


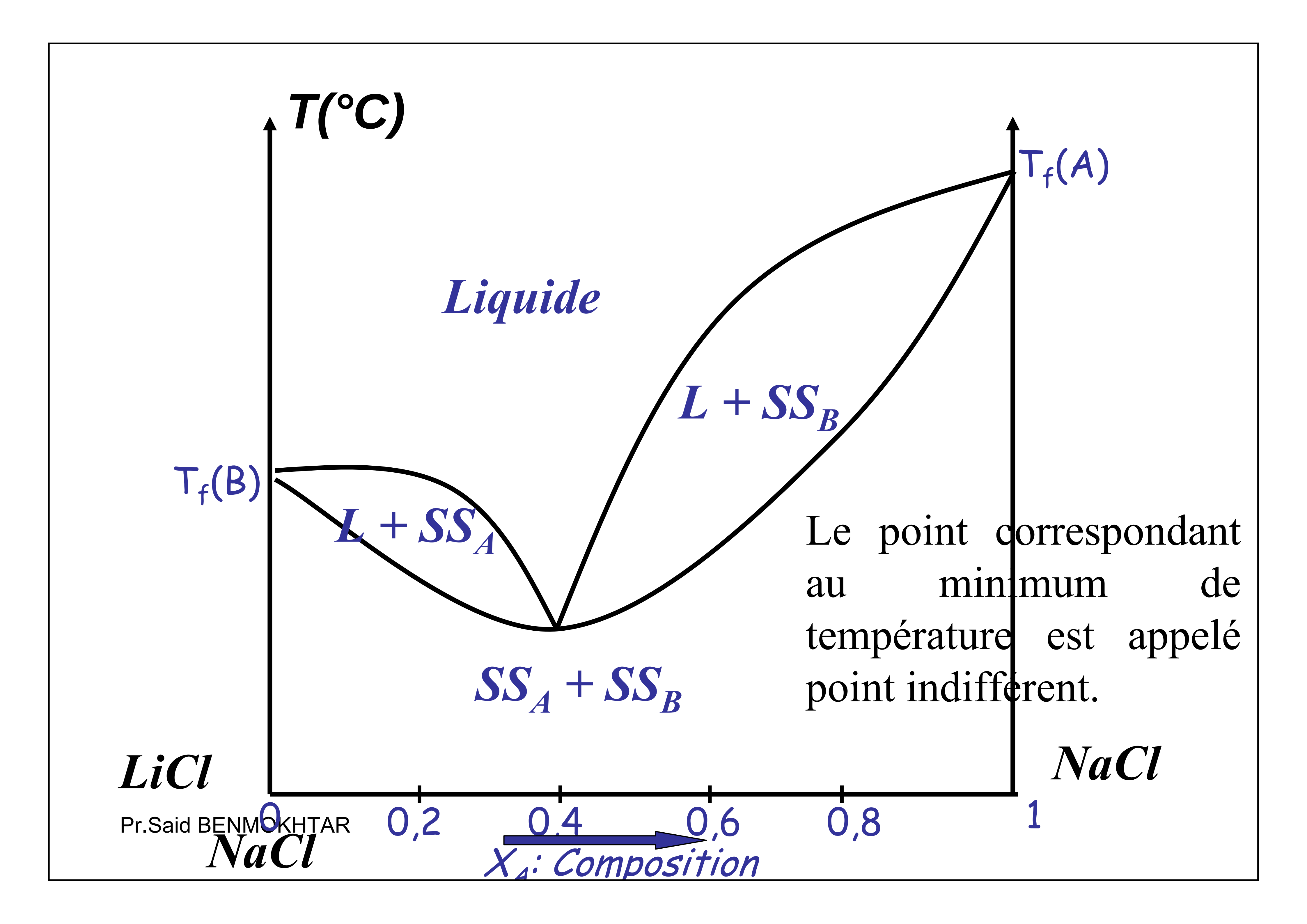
Diagramme Binaire
T(°C)
L
L
L
L
L
L + SS
S
Tf(A)
Tf(B)
Solution Solide
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Xl
Xs
Xs
XA: Composition
Pr.Said BENMOKHTAR



Pr.Said BENMOKHTAR

Diagramme avec deux fuseaux avec minimum

Pr.Said BENMOKHTAR



Le point correspondant au minimum de température est appelé point indifférent.

V

Diagramme avec miscibilté partielle à l’état solide

Pr.Said BENMOKHTAR

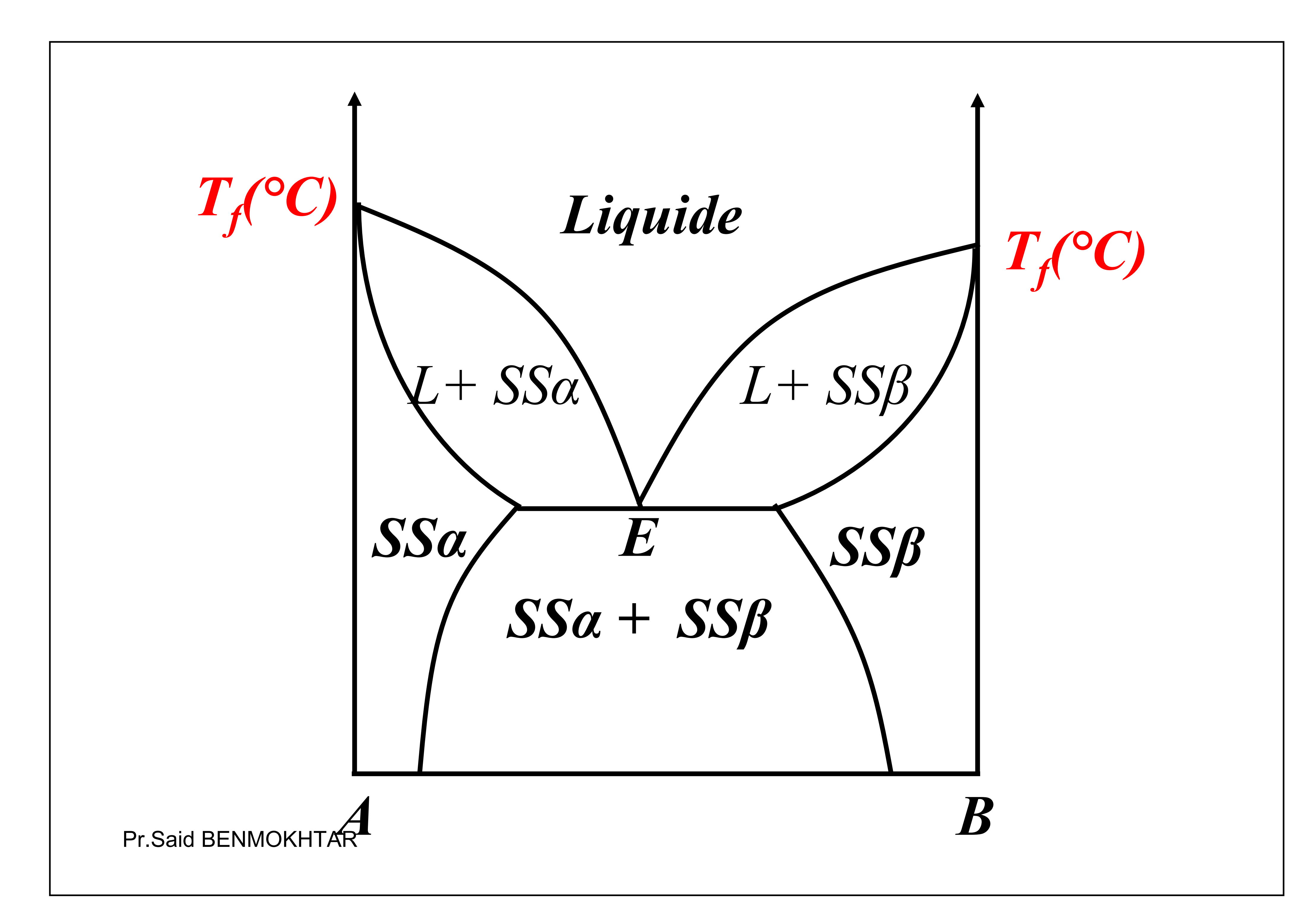
Si les règles de miscibilité ne sont pas entièrement satisfaites, on aura une miscibilité partielle ou encore la formation de composés intermédiaires.

Diagramme avec Eutectique

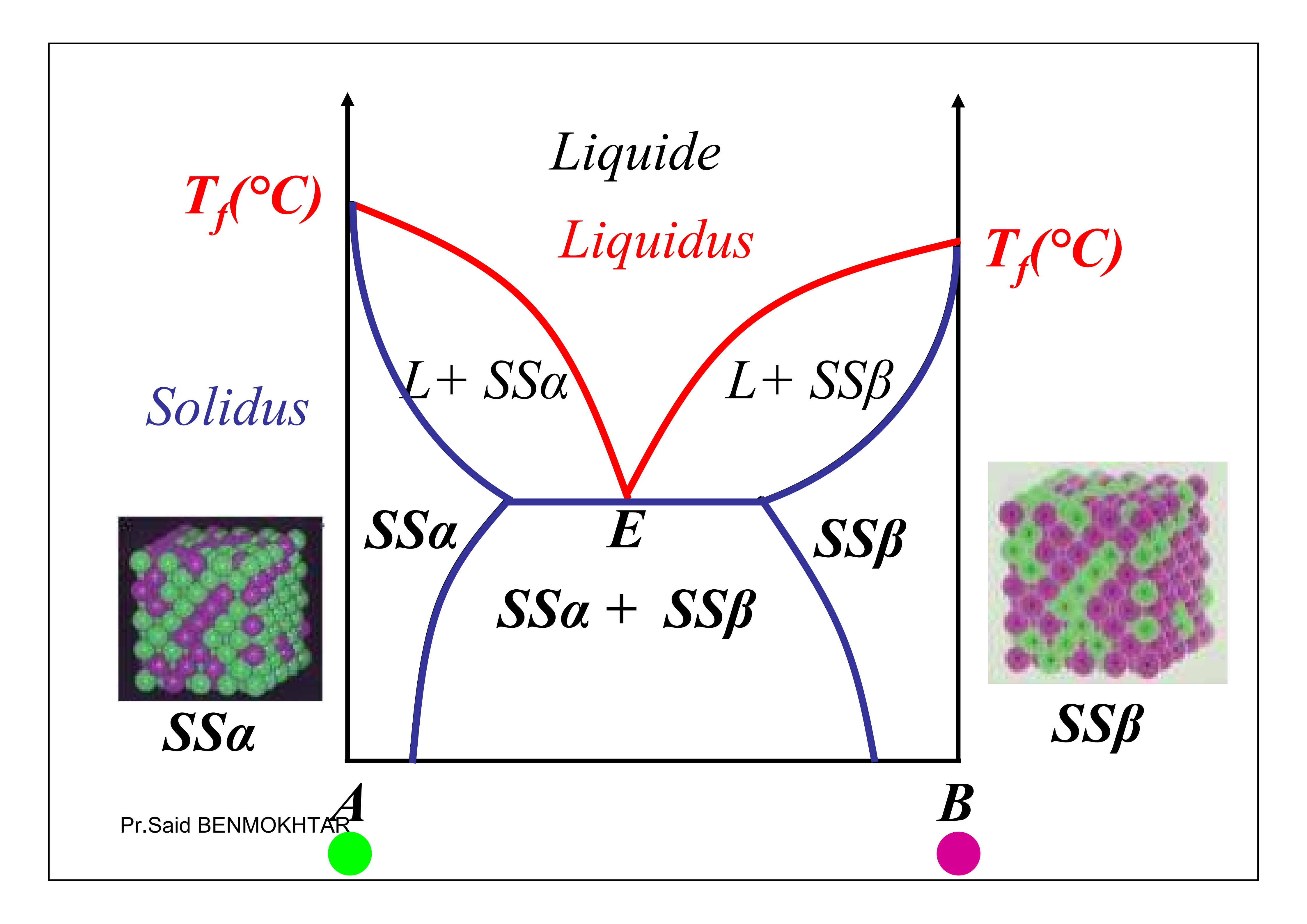
- miscibilité complète à l'état liquide

- solubilité partielle à l'état solide

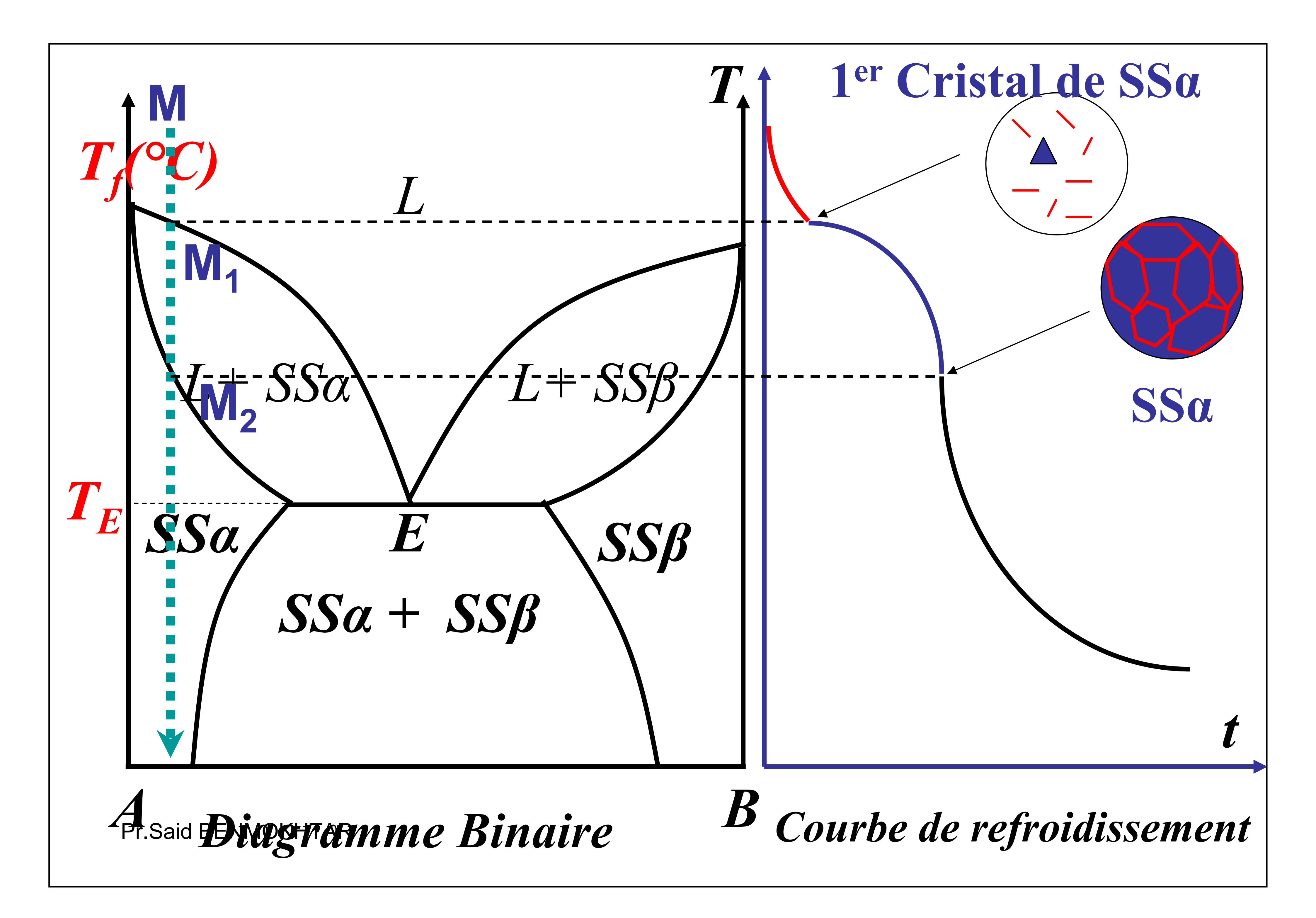
Pr.Said BENMOKHTAR

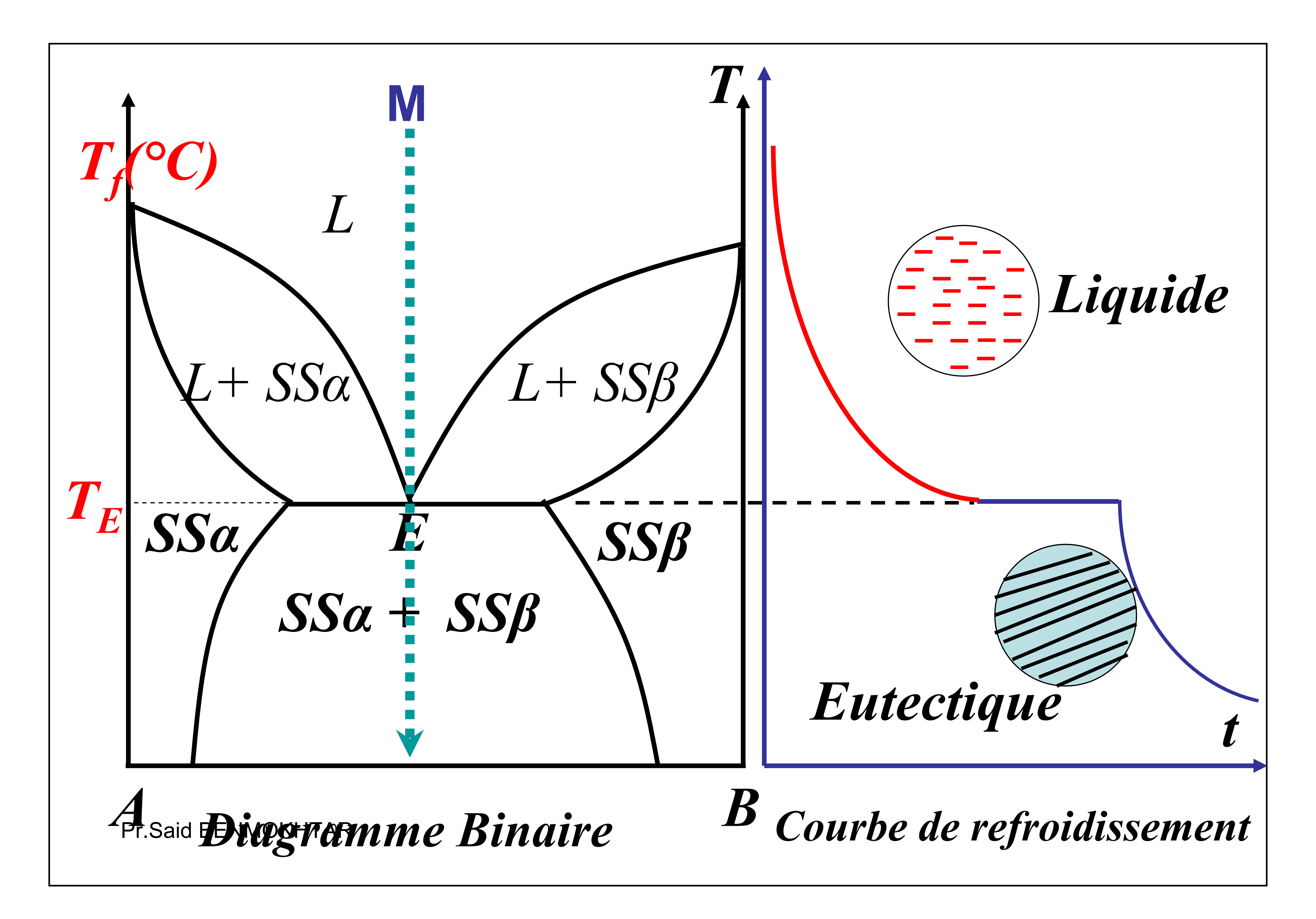


Pr.Said BENMOKHTAR



Liquide
T_f(°C)
Liquidus
T_f(°C)
L+ SSα
L+ SSβ
Solidus
SSα
E
SSβ
SSα + SSβ
SSα
SSβ
A
B
Pr.Said BENMOKHTAR


M
$T_f(°C)$
L
M_1
L+ SSα
M_2
L+ SSβ
T_E
SSα
E
SSβ
SSα + SSβ
A
Diagramme Binaire
T
1er Cristal de SSα
SSα
t
B
Courbe de refroidissement
Pr.Said BENMOKHTAR


M
T
T_f(°C)
L
L+ SSα
L+ SSβ
T_E
SSα
E
SSβ
SSα + SSβ
Liquide
Eutectique
t
A
B
Diagramme Binaire
Courbe de refroidissement
Pr.Said EL MOKHTAR

L'EUTECTIQUE

L'origine de ce nom est grecque, il caractérise le phénomène d'eutexie qui signifie « bien fondre ».

La particularité des binaires eutectiques est de présenter, pour une concentration, le passage direct de l'état liquide à l'état solide. Ce passage s'effectue à une température inférieure à la température de solidification respective de A et de B. Le début et la fin de la solidification s'effectue à une même température.

L'EUTECTIQUE

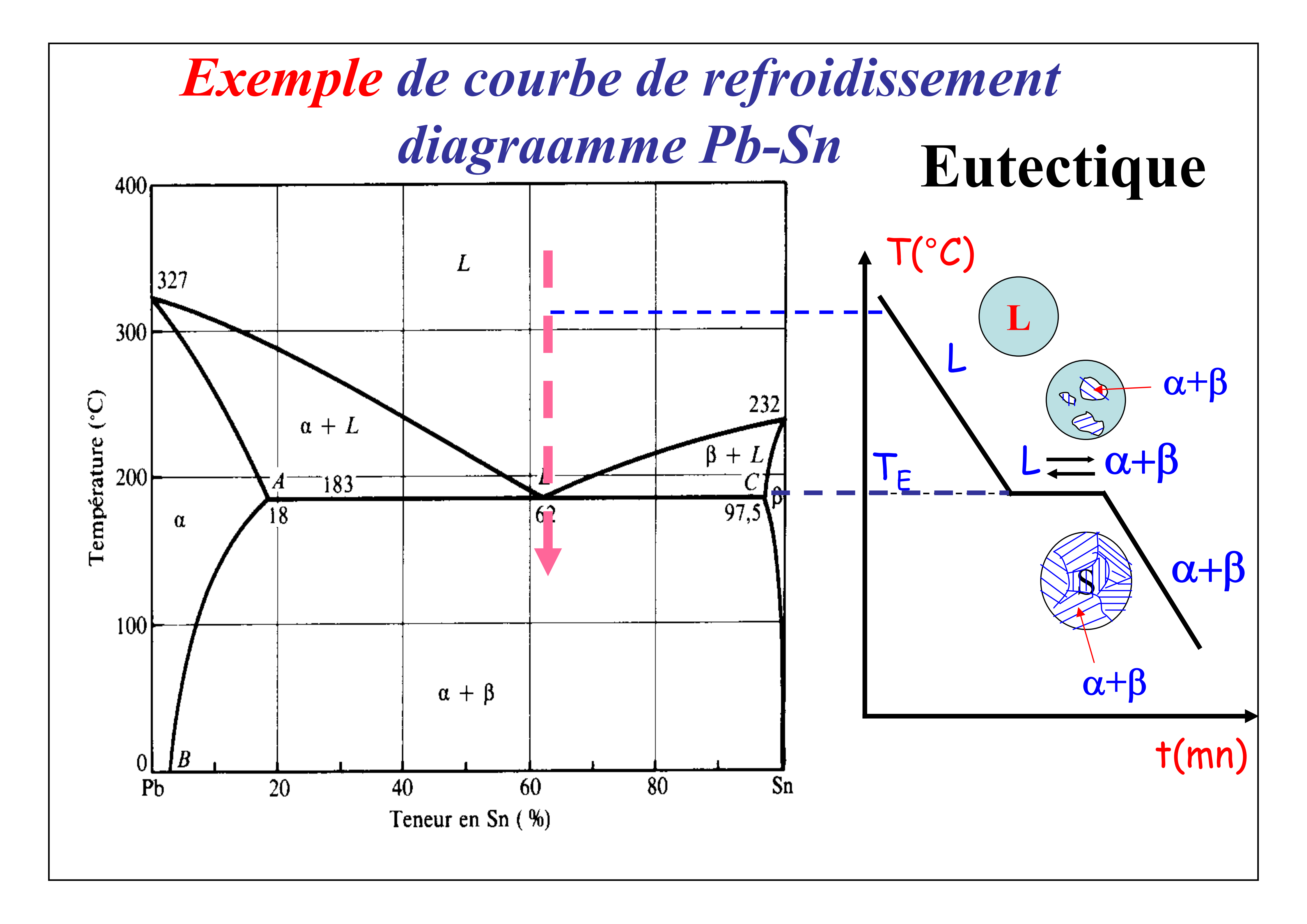
*** Caractérisé par la réaction L $\rightleftarrows$ A + B**

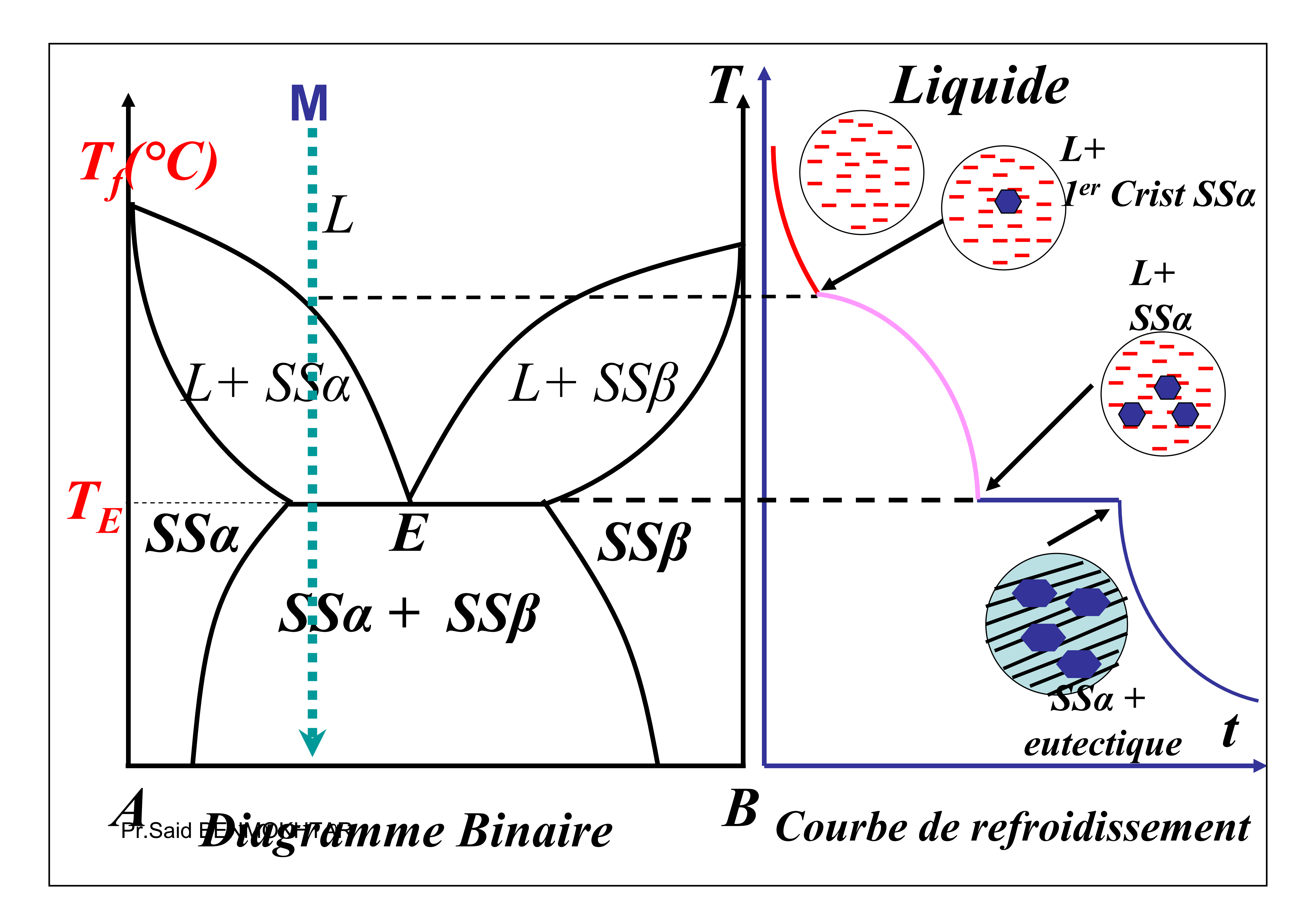
*** A la solidification, une phase liquide unique donne lieu à deux phases solides.**

*** La morphologie des phases dépend de la composition du mélange.**

*** La composition de l'eutectique est fixe.**

*** La température eutectique est plus basse que la température de fusion des corps purs.**

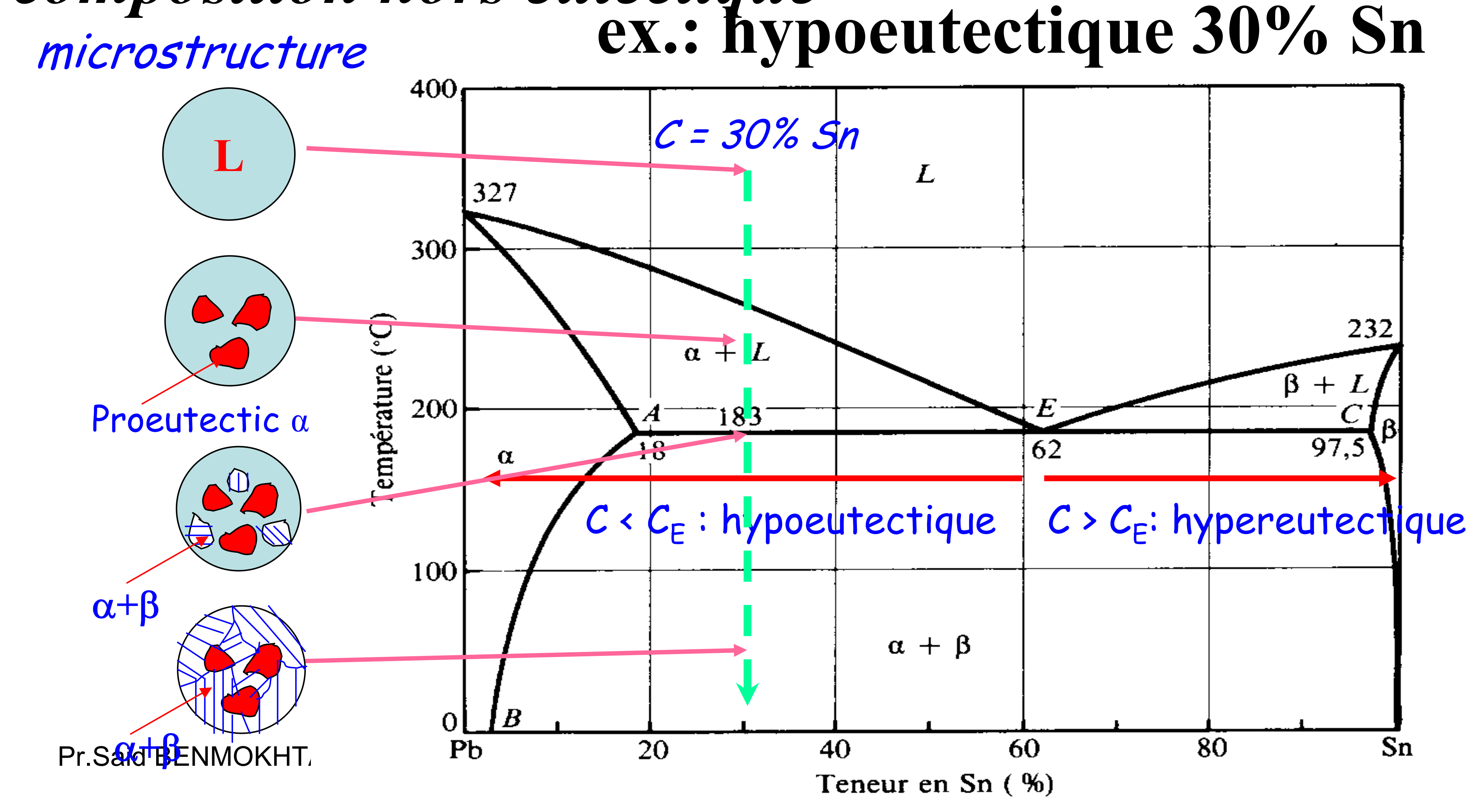

Exemple de courbe de refroidissement diagraamme Pb-Sn
Eutectique
400
300
200
100
0
327
232
183
18
62
97,5
L
α + L
β + L
α
β
α + β
A
B
C
E
Pb
20
40
60
80
Sn
Teneur en Sn (%)
Température (°C)
T(°C)
t(mn)
L
L
α+β
T_E
L ⇄ α+β
α+β
S
α+β


M
T
Liquide
T_f(°C)
L
L+
1er Crist SSα
L+ SSα
L+ SSβ
L+
SSα
T_E
SSα
E
SSβ
SSα + SSβ
SSα +
eutectique
t
A
B
Diagramme Binaire
Courbe de refroidissement
Pr.Said BENMOKHTAR

Exemple de courbe de refroidissement diagraamme Pb-Sn

composition hors eutectique

ex.: hypoeutectique 30% Sn



Exemple : microstructure

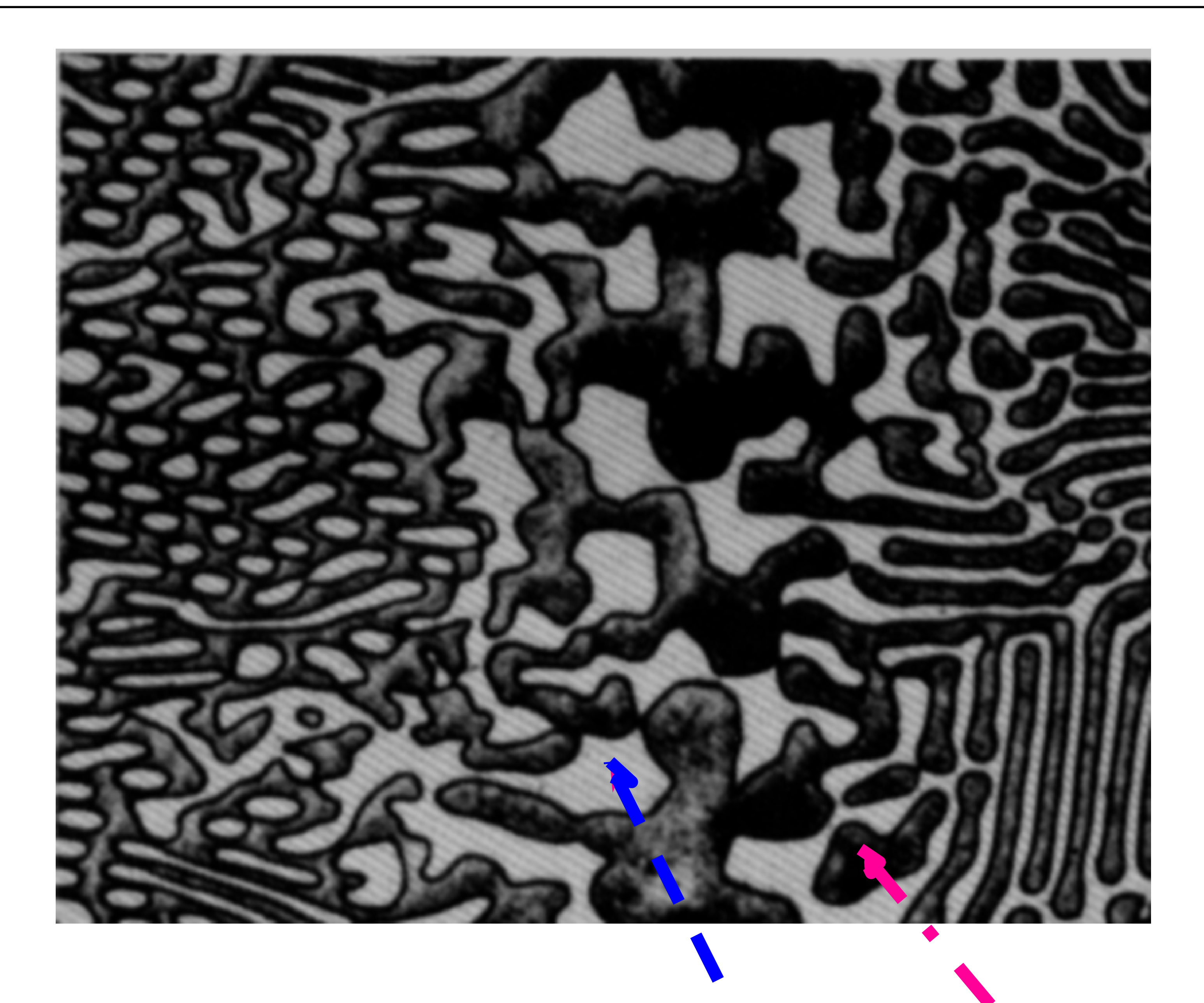
La phase sombre est la solution solide riche en Pb.

La phase claire est la solution solide riche en Sn.

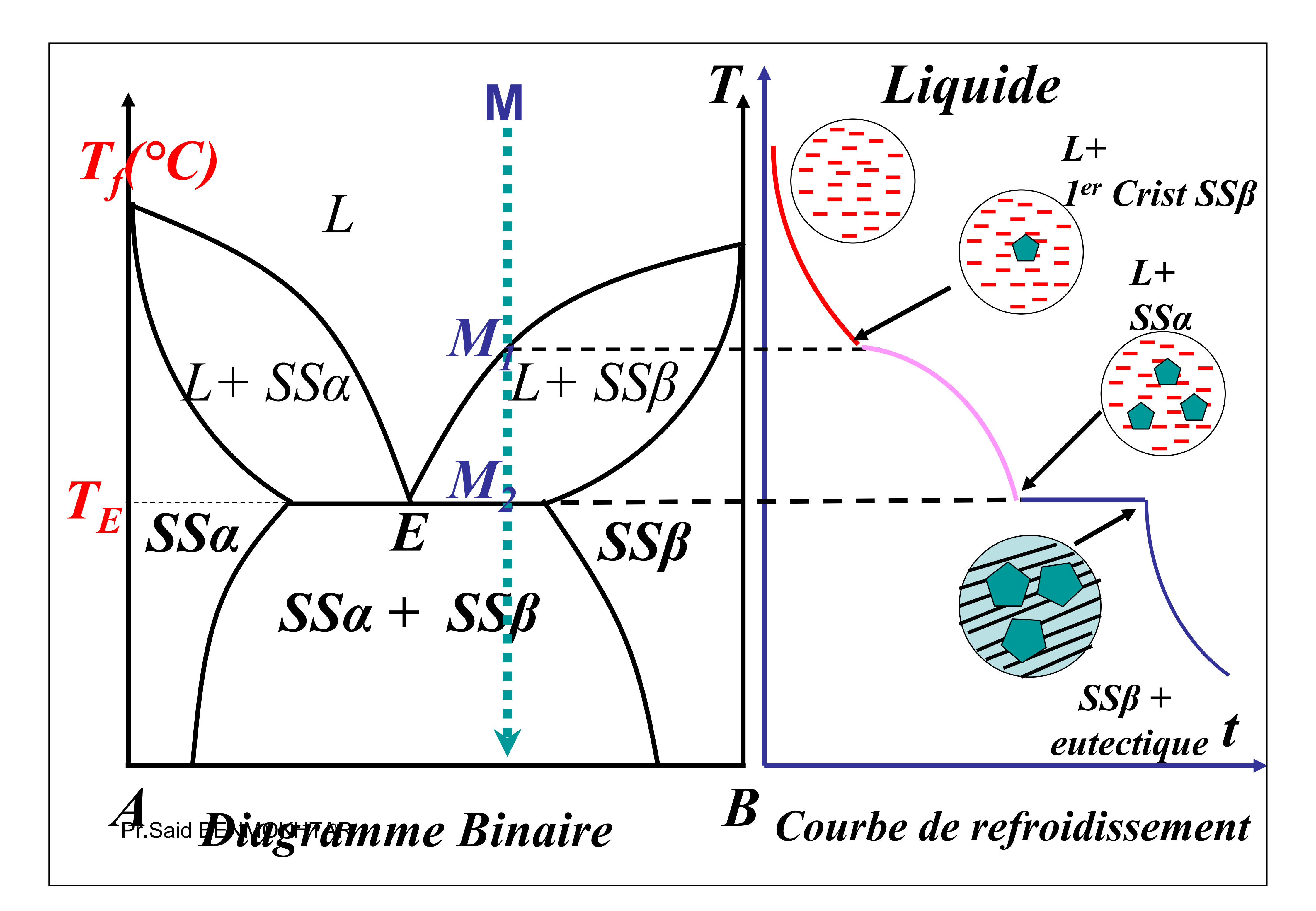
Solution riche en Pb proeutectique

Eutectique

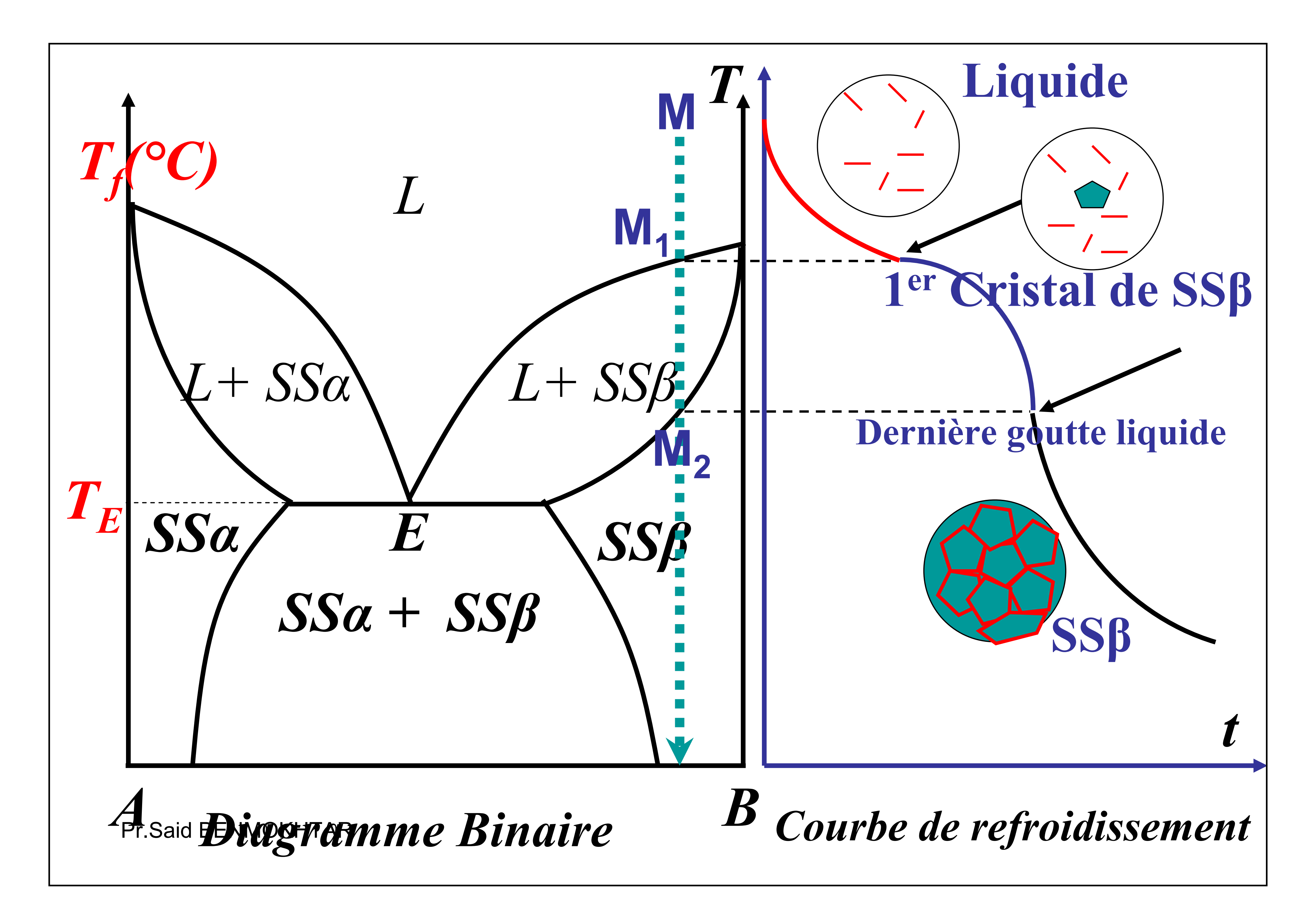
Solution riche en Sn proeutectique



Phase α Phase β



M
T
Liquide
T_f(°C)
L
L+
1er Crist SSβ
L+ SSα
M_1
L+ SSβ
L+
SSα
M_2
T_E
SSα
E
SSβ
SSα + SSβ
SSβ +
eutectique
t
A
Diagramme Binaire
B
Courbe de refroidissement
Pr.Said BEN MOKHTAR



T
M
T_f(°C)
L
M_1
L+ SSα
L+ SSβ
M_2
T_E
SSα
E
SSβ
SSα + SSβ
A
Pr.Said BENMOKHTAR
Diagramme Binaire
B
Liquide
1er Cristal de SSβ
Dernière goutte liquide
SSβ
t
Courbe de refroidissement

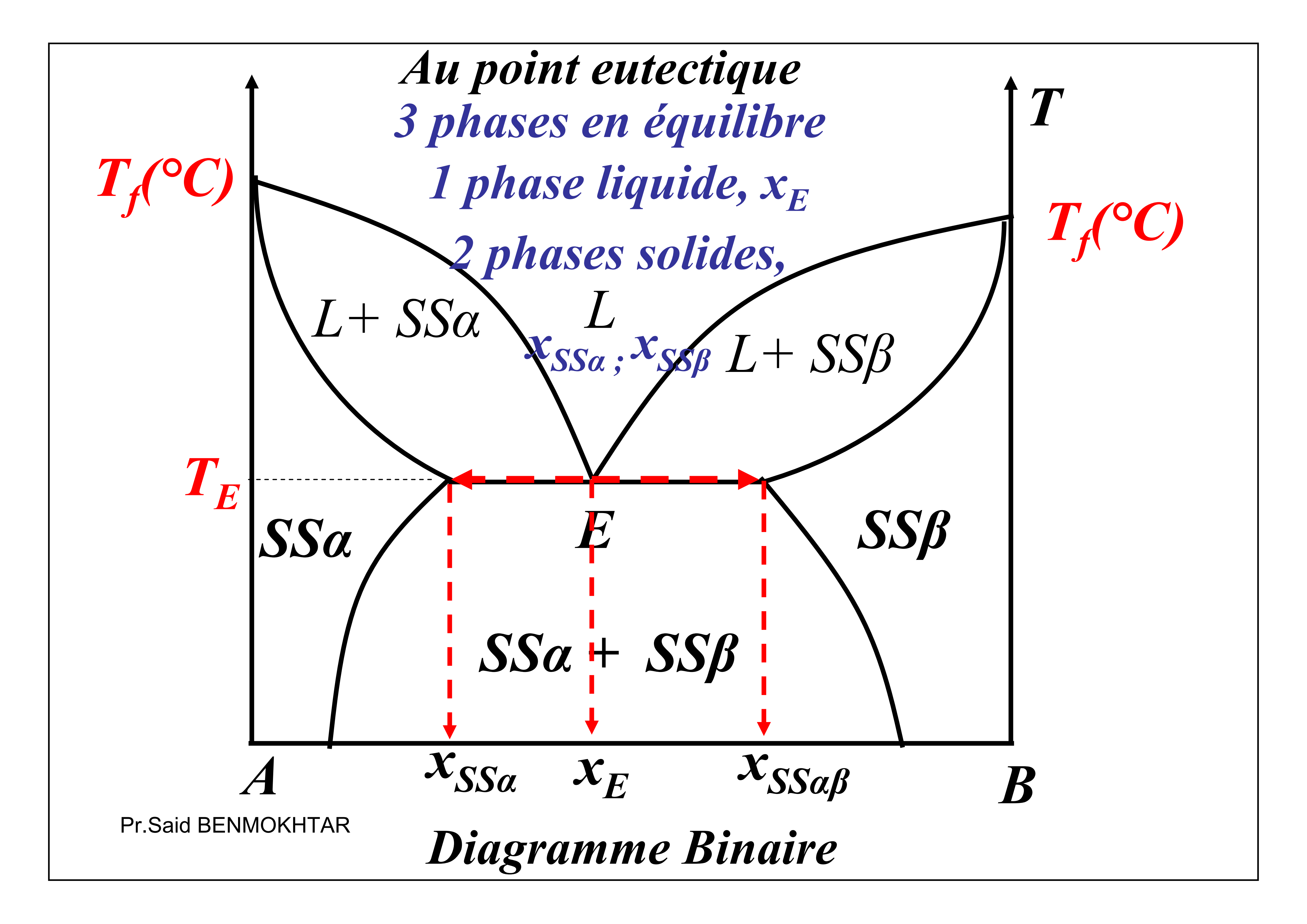
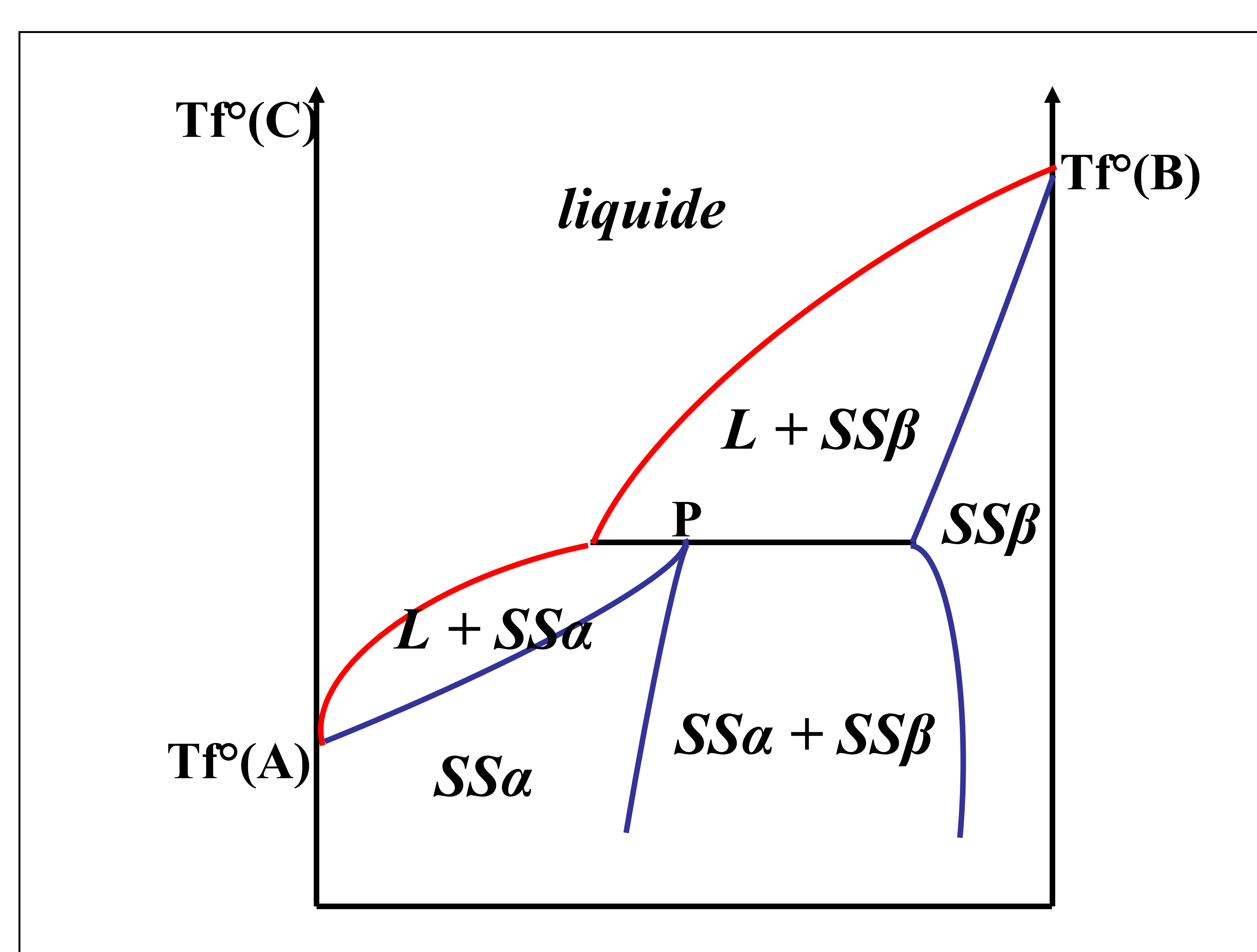

Au point eutectique
3 phases en équilibre
1 phase liquide, x_E
2 phases solides,
$x_{SS\alpha}$; $x_{SS\beta}$
T
$T_f(°C)$
$T_f(°C)$
L+ SSα
L
L+ SSβ
T_E
SSα
E
SSβ
SSα + SSβ
A
$x_{SS\alpha}$
x_E
$x_{SS\alpha\beta}$
B
Pr.Said BENMOKHTAR
Diagramme Binaire

Diagramme avec Peritectique

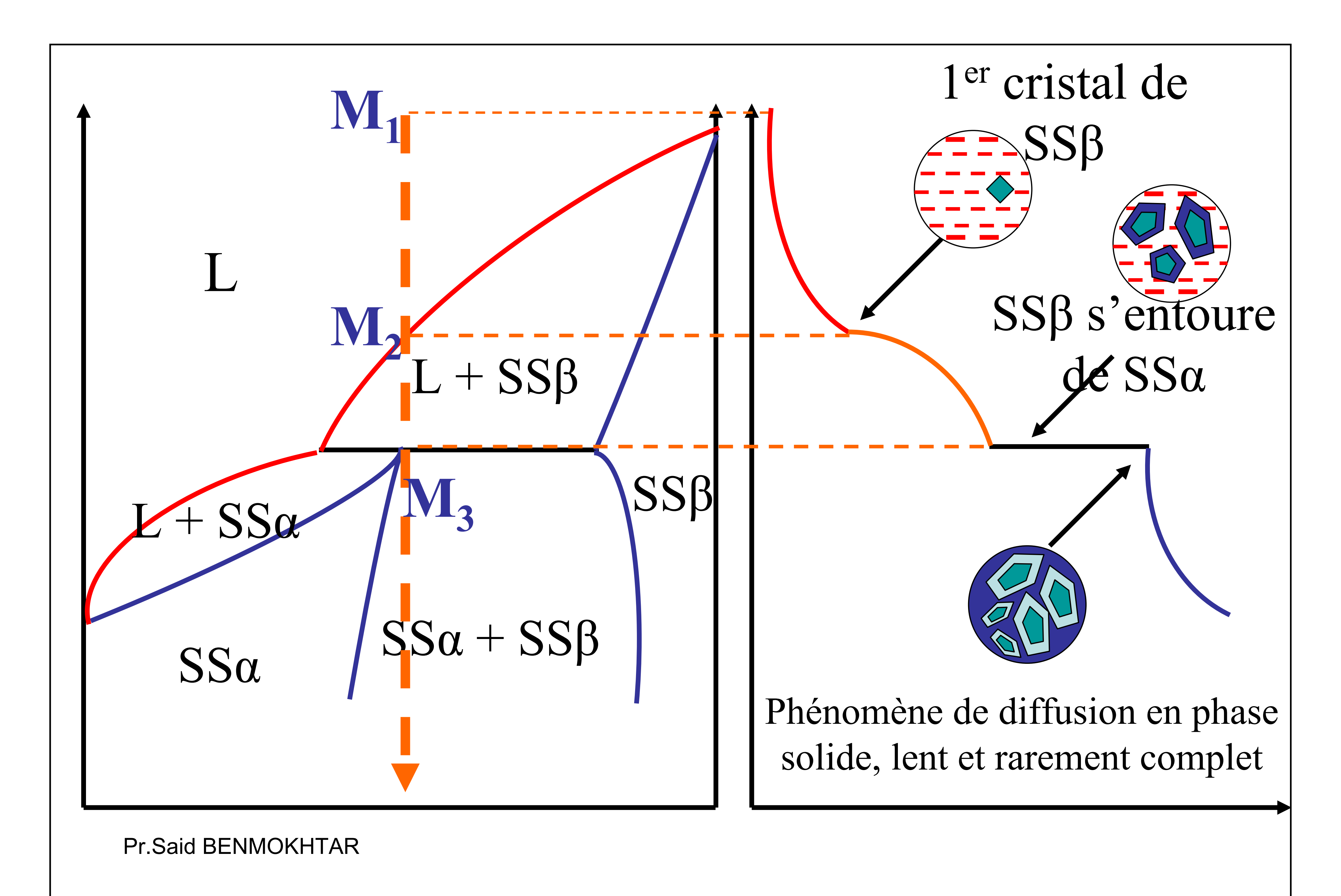
- miscibilité complète à l'état liquide

- solubilité partielle à l'état solide

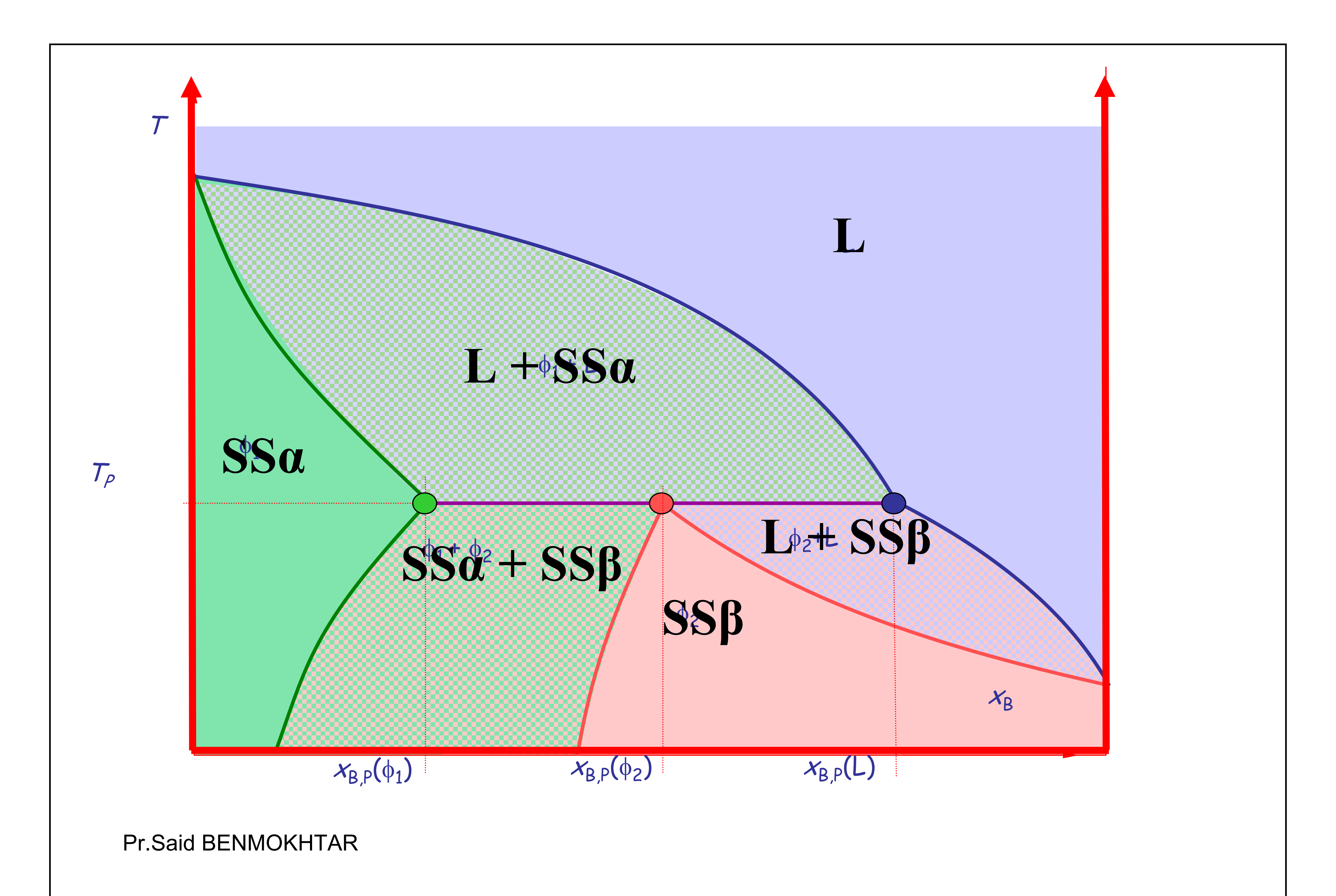
Pr.Said BENMOKHTAR



Pr.Said BENMOKHTAR



Pr.Said BENMOKHTAR


T
L
L + SSα
SSα
T_P
SSα + SSβ
L + SSβ
SSβ
x_B
x_B,P(ϕ1)
x_B,P(ϕ2)
x_B,P(L)
Pr.Said BENMOKHTAR

LE PÉRITECTIQUE

*** Caractérisé par la réaction L + A ⇄ B**

*** En solidification, une nouvelle phase solide prend naissance à la place de la phase liquide et de l’autre phase solide.**

*** La morphologie des phases dépend de la composition du mélange.**

*** La composition du péritectique est fixe.**

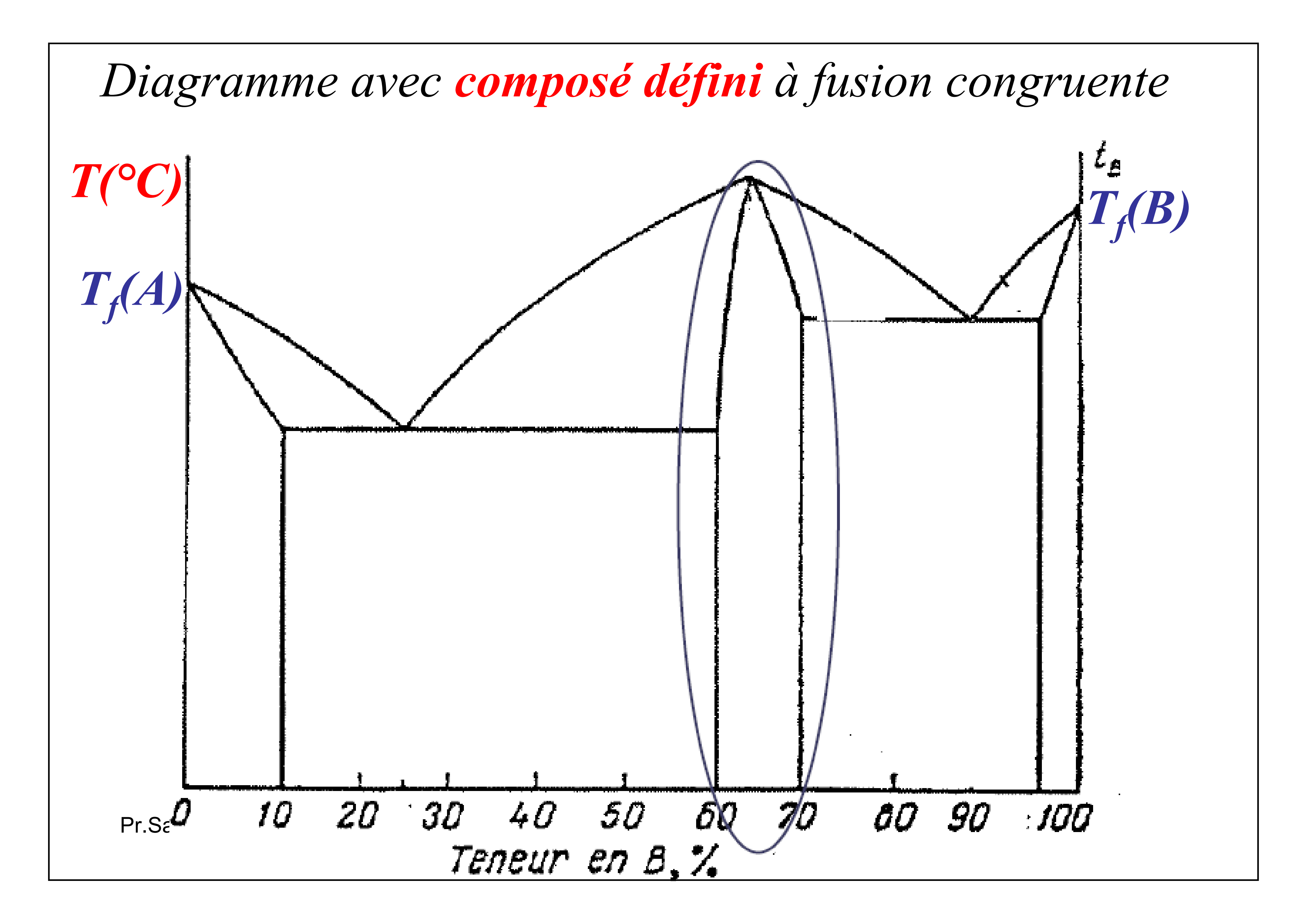
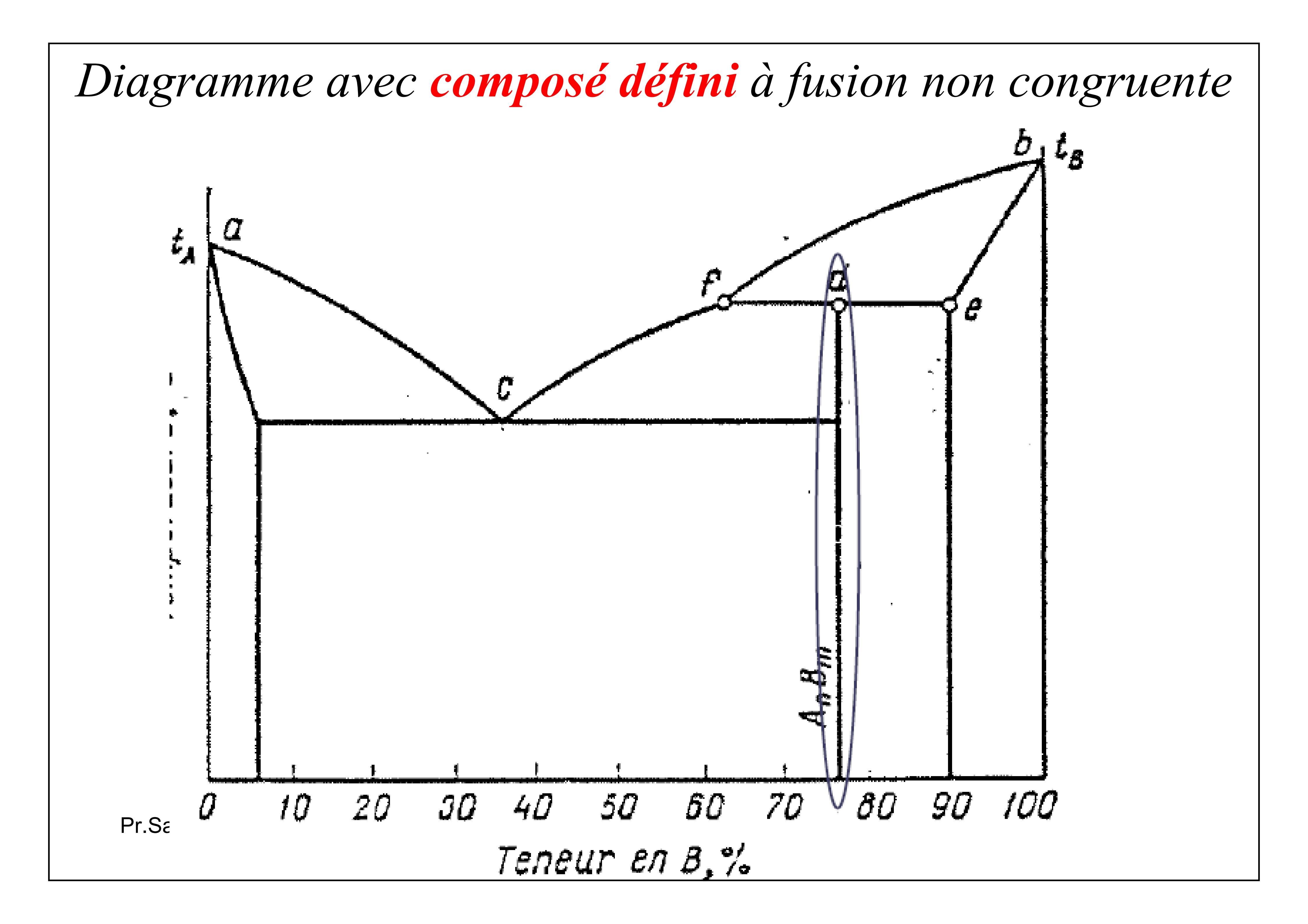

Diagramme avec composé défini à fusion congruente
T(°C)
$T_f(A)$
$T_f(B)$
t_B
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Teneur en B, %
Pr.Sa

*Diagramme avec **composé défini** à fusion non congruente*



Transformation à l'état solide

☙ Toutes les transformations que nous avons présentées dans le cadre des transformations liquide/solide sont transposables aux transformations solide/solide.

☙ Notons qu'une transformation eutectique s'effectuant à l'état solide est une transformation dite eutectoïde.

*Diagramme **solide - solide***

Diagramme solide - liquide

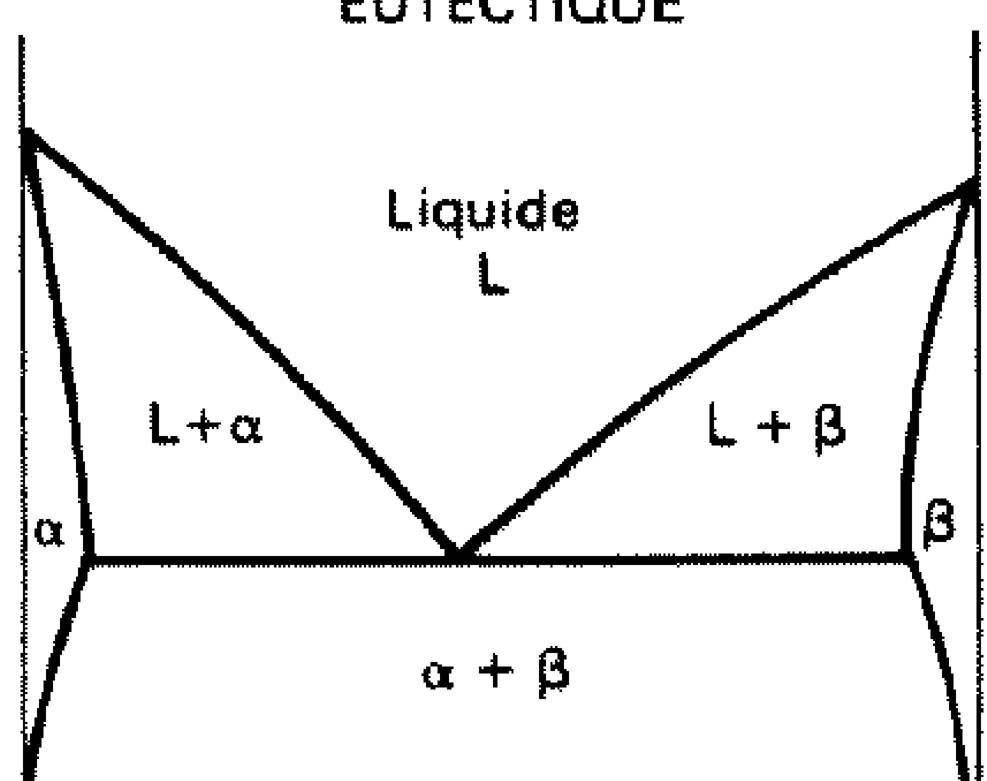
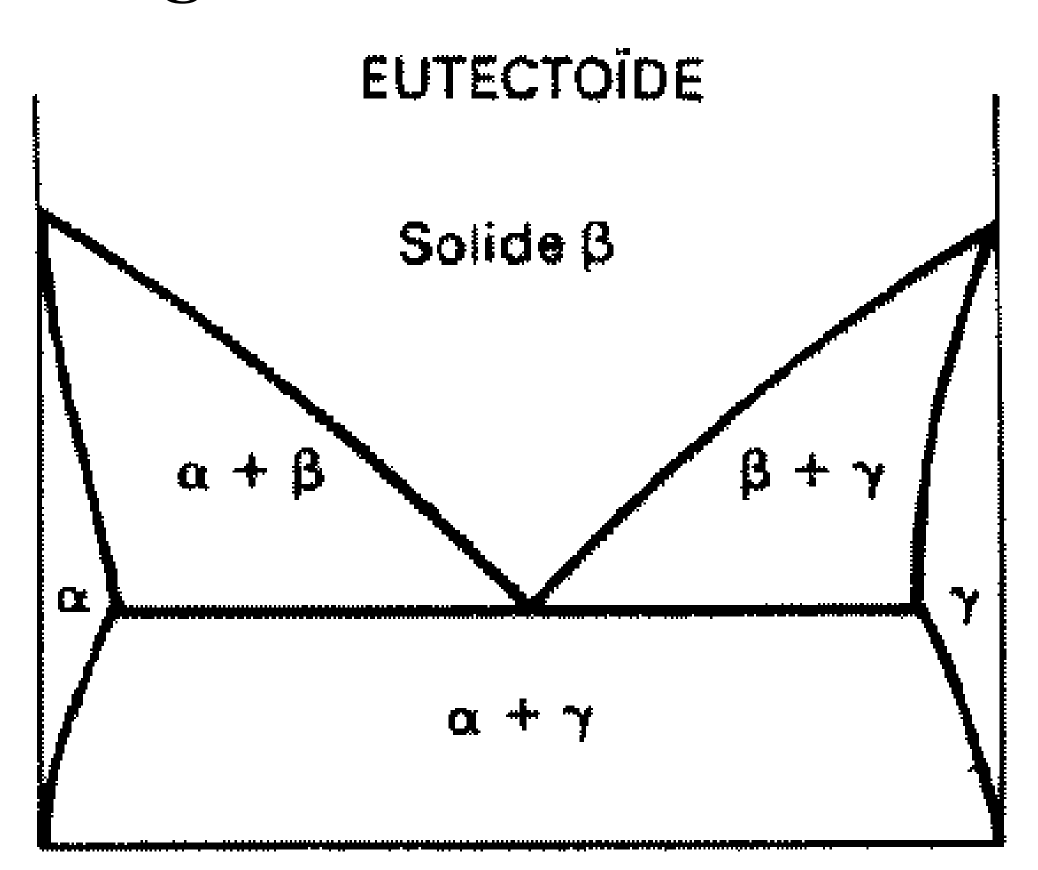


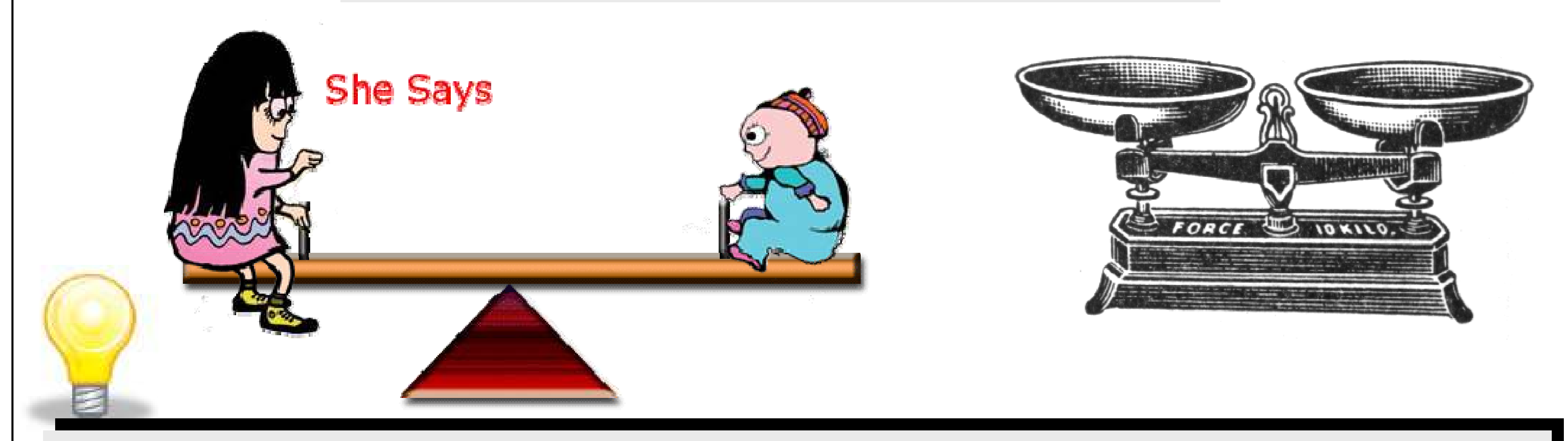
Diagramme solide - solide



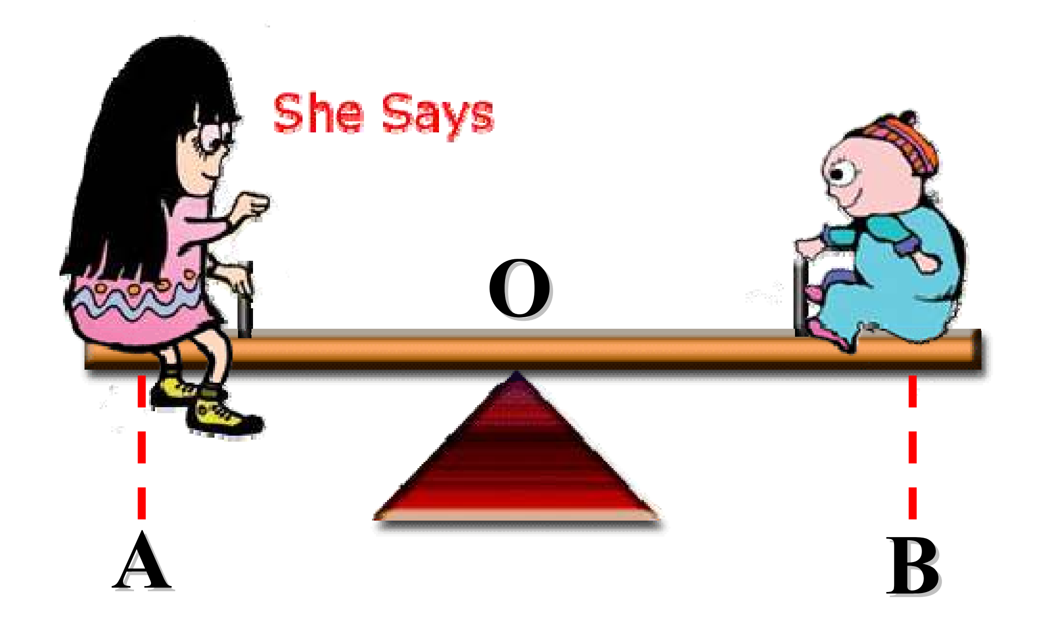
La règle des moments

Pr.Said BENMOKHTAR

La règle des moments
ou règle des segment inversés



Suivant la loi de la conservation de la masse et la règle des bras de levier (valide pour les domaines biphasés des diagrammes binaires), il est possible de calculer les proportions relatives de chacune des phases.



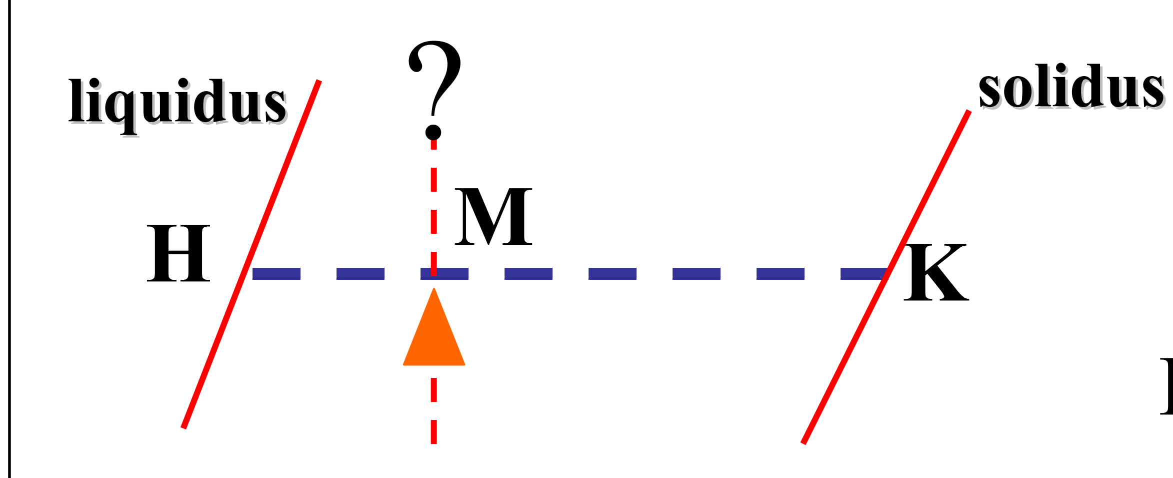
$$m_A \times OA = m_B \times OB$$

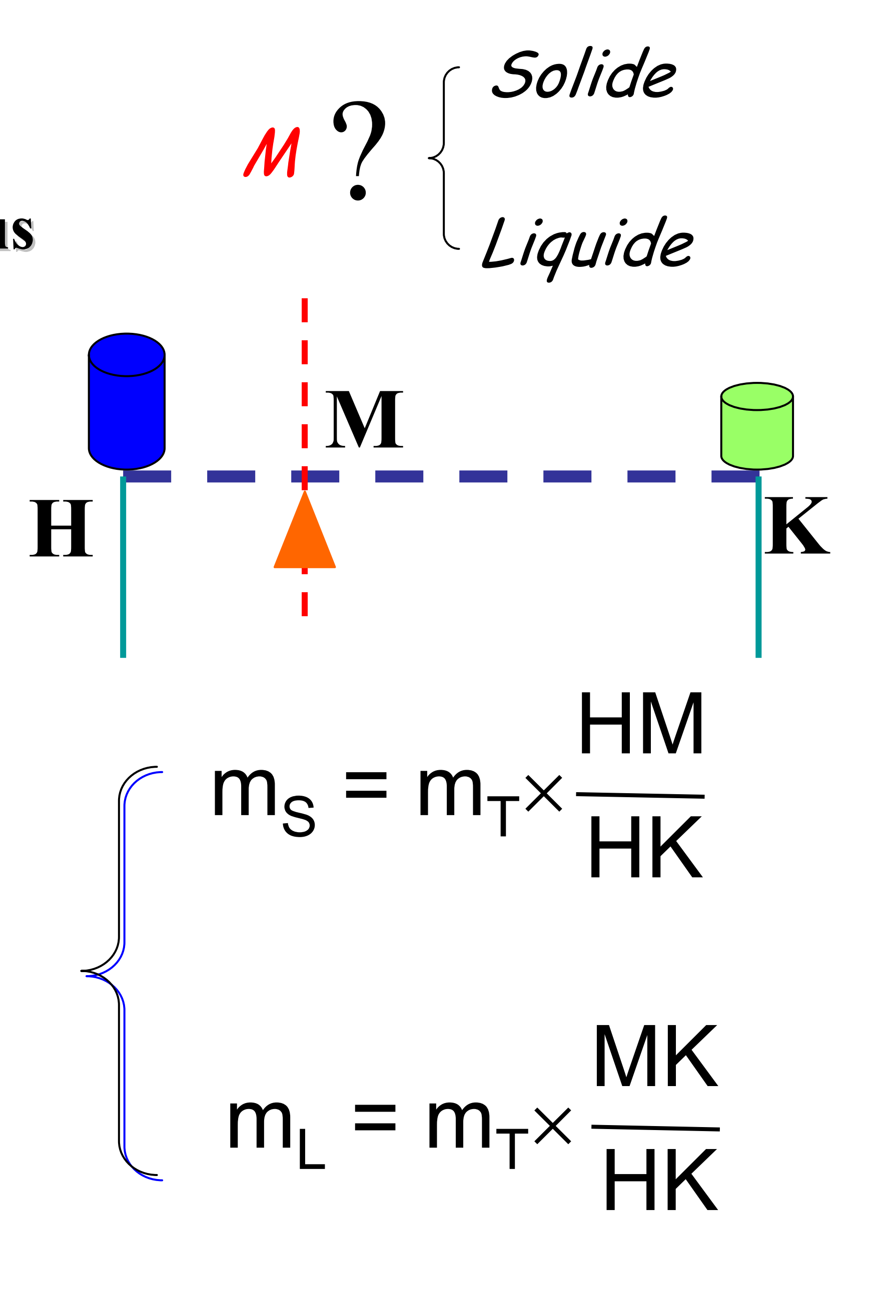
$$m_A \times OA = (1 - m_A) \times OB$$

$$\frac{m_A}{1 - m_A} = \frac{OB}{OA}$$

Pr.Said BENMOKHTAR

La règle des moments





$$m_L + m_S = m_T$$

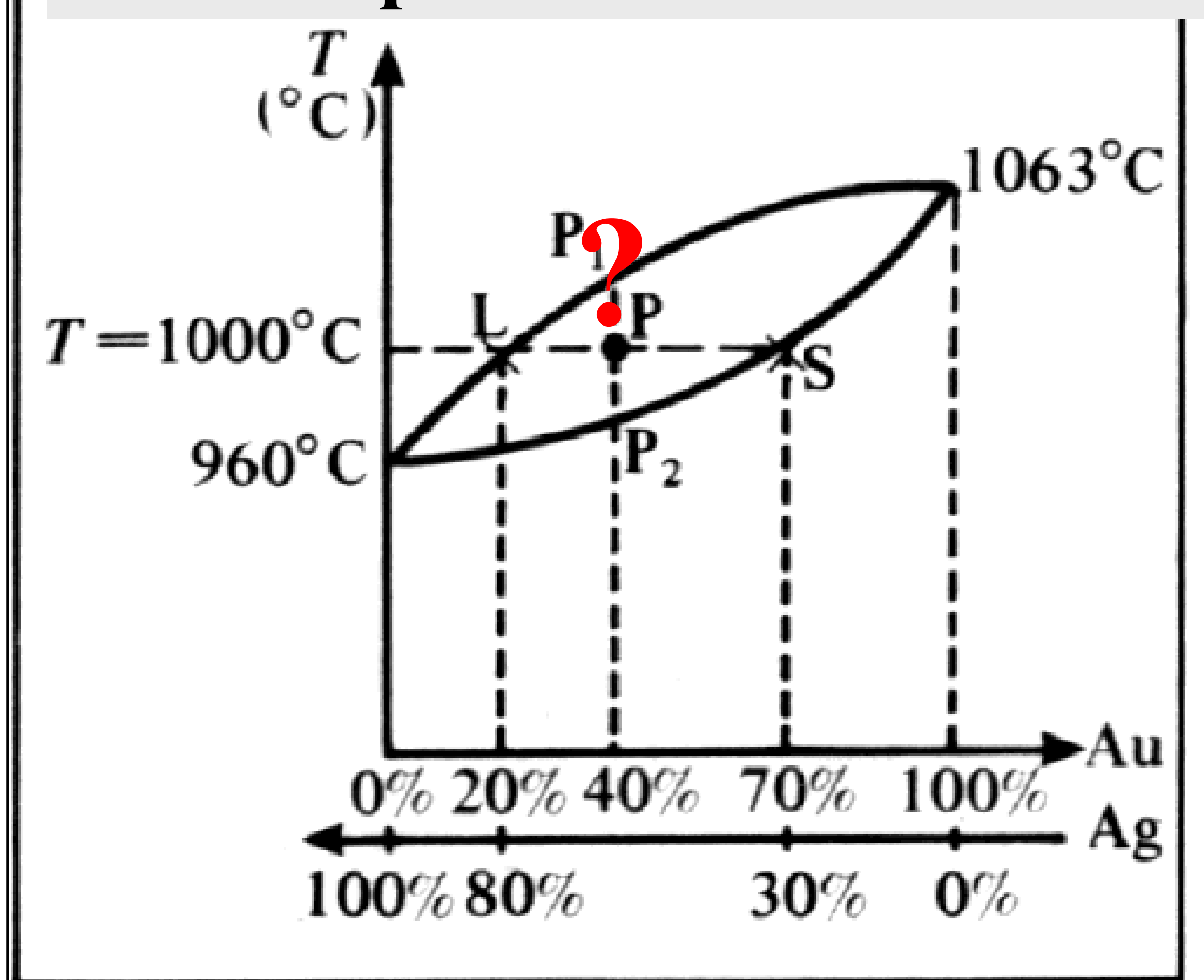
$$m_L \times HM = m_S \times MK$$

$$\frac{m_S}{HM} = \frac{m_L}{MK} = \frac{m_S + m_L}{HM + MK}$$

$$\begin{cases} m_S = m_T \times \dfrac{HM}{HK} \\ m_L = m_T \times \dfrac{MK}{HK} \end{cases}$$

Exemple: Quelle est la composition de l'alliage a 1000°C au point P ?

l'alliage est composé d'une phase liquide à 20% d'or et d'une phase solide à 70% d'or

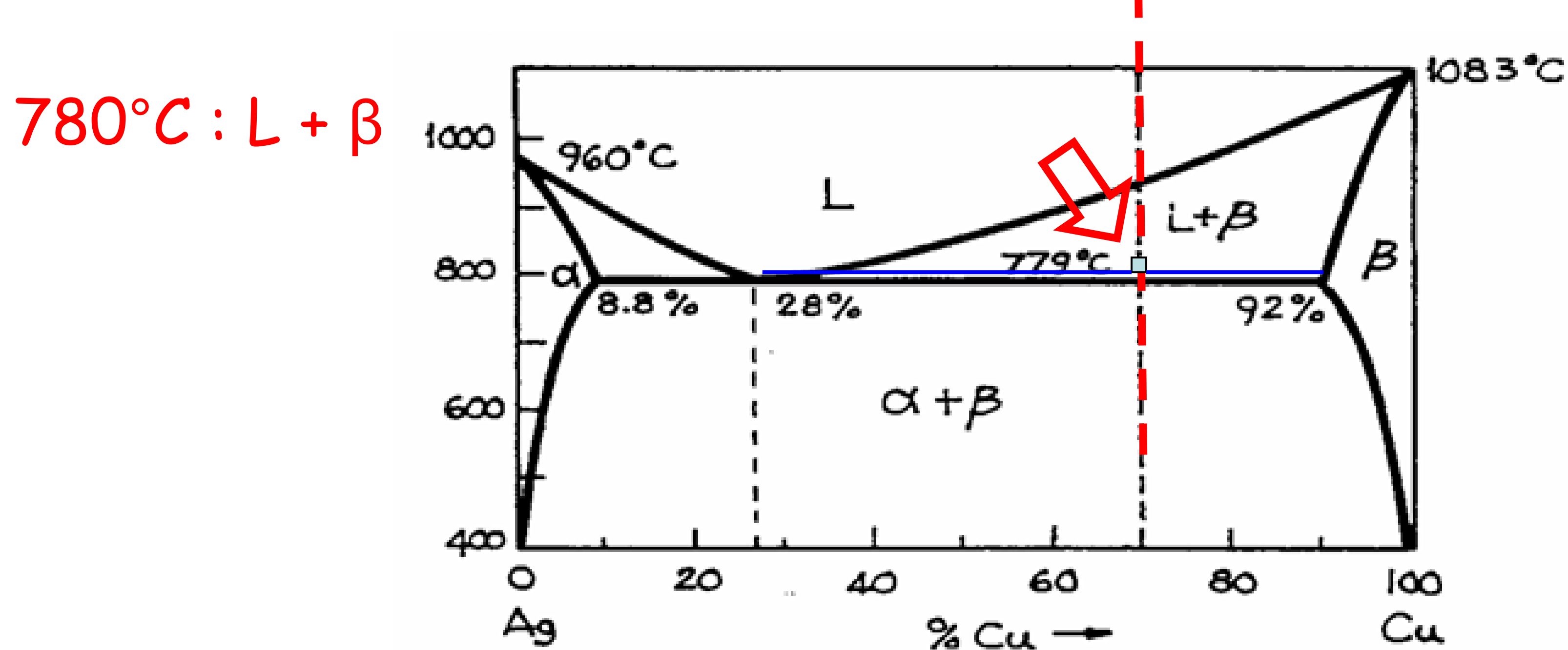


Composition du liquide
PS/LS=30/50=60%

Composition du solide
LP/LS=20/50=40%

Exemple 2: À la composition 70% Cu - 30% Ag

780°C : L + β



Composition des phases: β: 92% Cu L: 28%Cu

Proportion des phases:

$$\beta \ : \ \frac{70 - 28}{92 - 28} \times 100 = 66\%$$

$$L \ : \ \frac{92 - 70}{92 - 28} \times 100 = 34\%$$

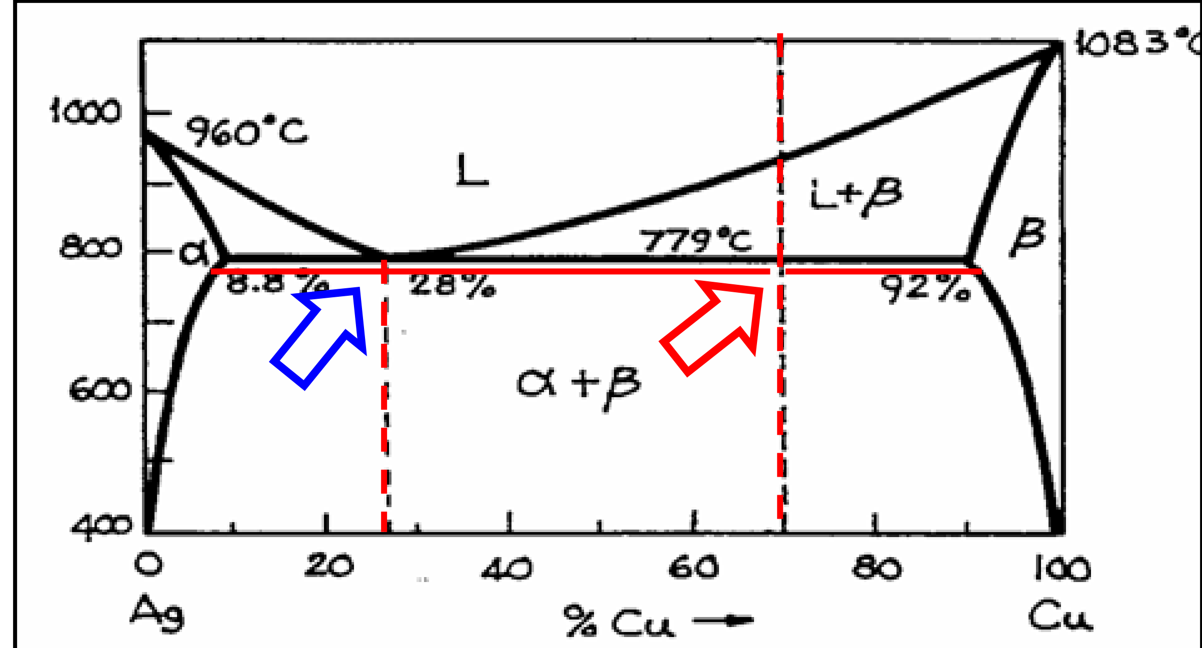
Pr.Said BENMOKHTAR

À la composition 70% Cu - 30% Ag

T = 778°C : α + β

Composition des phases:

β: 92% Cu   α: 8,8% Cu



Proportion des phases:

$$\alpha \quad : \quad \frac{92 - 70}{92 - 8{,}8} \times 100 = 26{,}4\%$$

$$\beta \quad : \quad \frac{70 - 8{,}8}{92 - 8{,}8} \times 100 = 73{,}6\%$$

À eutectique 28% Cu

Proportion des phases:

$$\alpha \quad : \quad \frac{92 - 28}{92 - 8{,}8} \times 100 = 77\%$$

$$\beta \quad : \quad \frac{28 - 8{,}8}{92 - 8{,}8} \times 100 = 23\%$$

Exemple de diagrammes complexes

Pr.Said BENMOKHTAR

Diagramme cuivre - magnésium

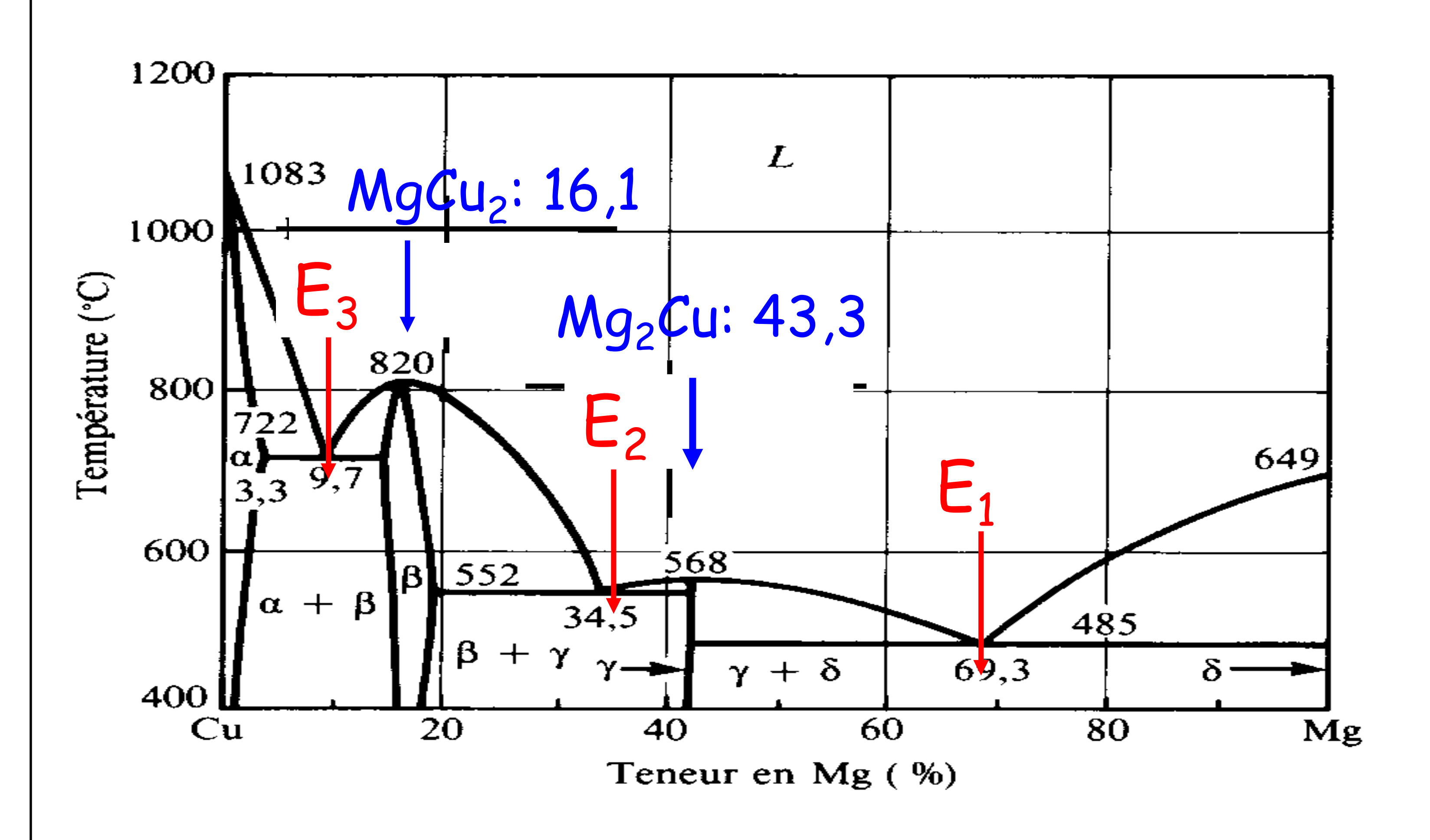


Diagramme Fe – Fe_3C *Les aciers hypoeutectoïdes*

- les aciers hypoeutectoïdes : %C < 0,77%

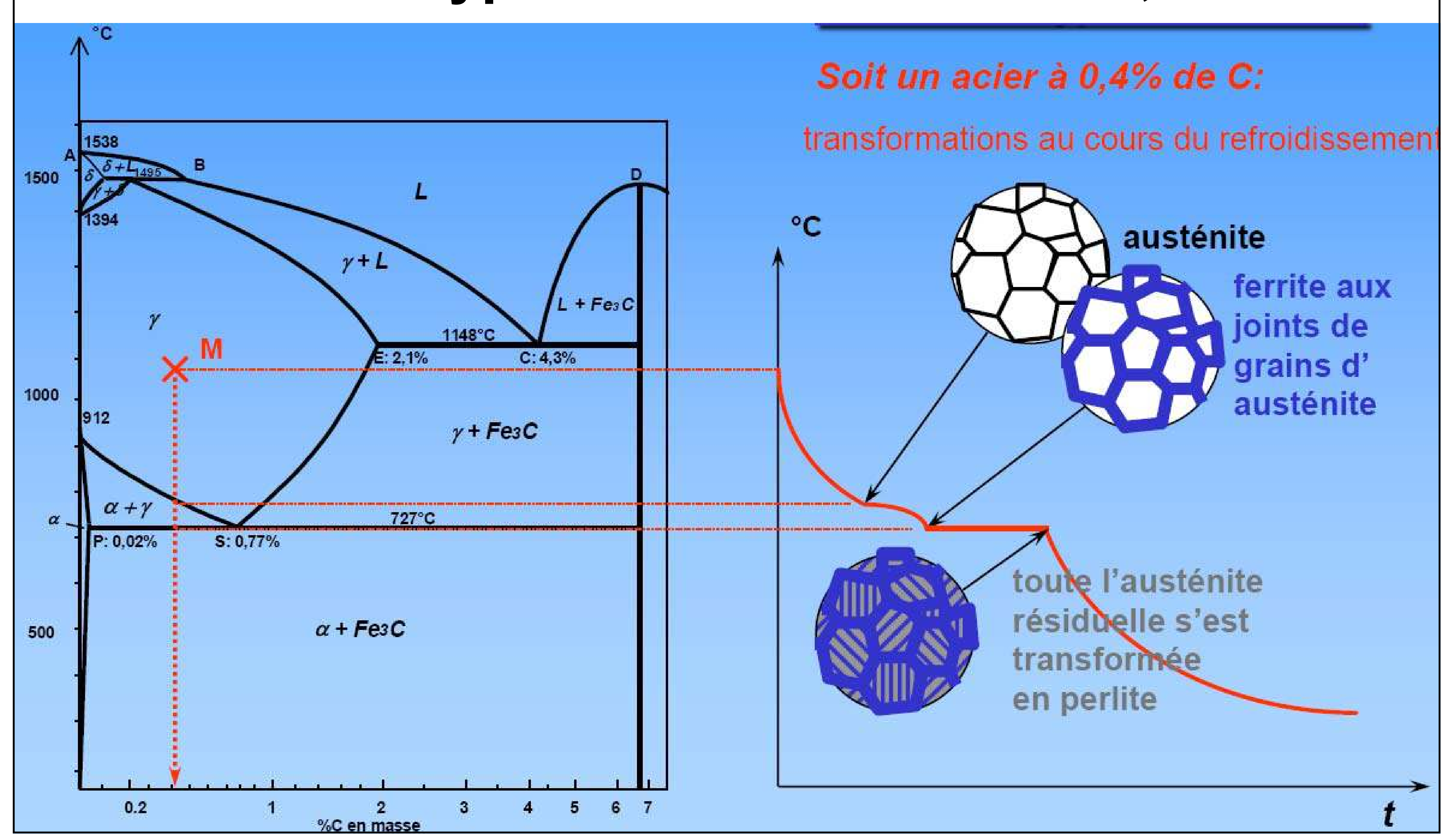


Diagramme Fe – Fe_3C **Les aciers eutectoïdes**

- les aciers eutectoïdes : %C = 0,77%

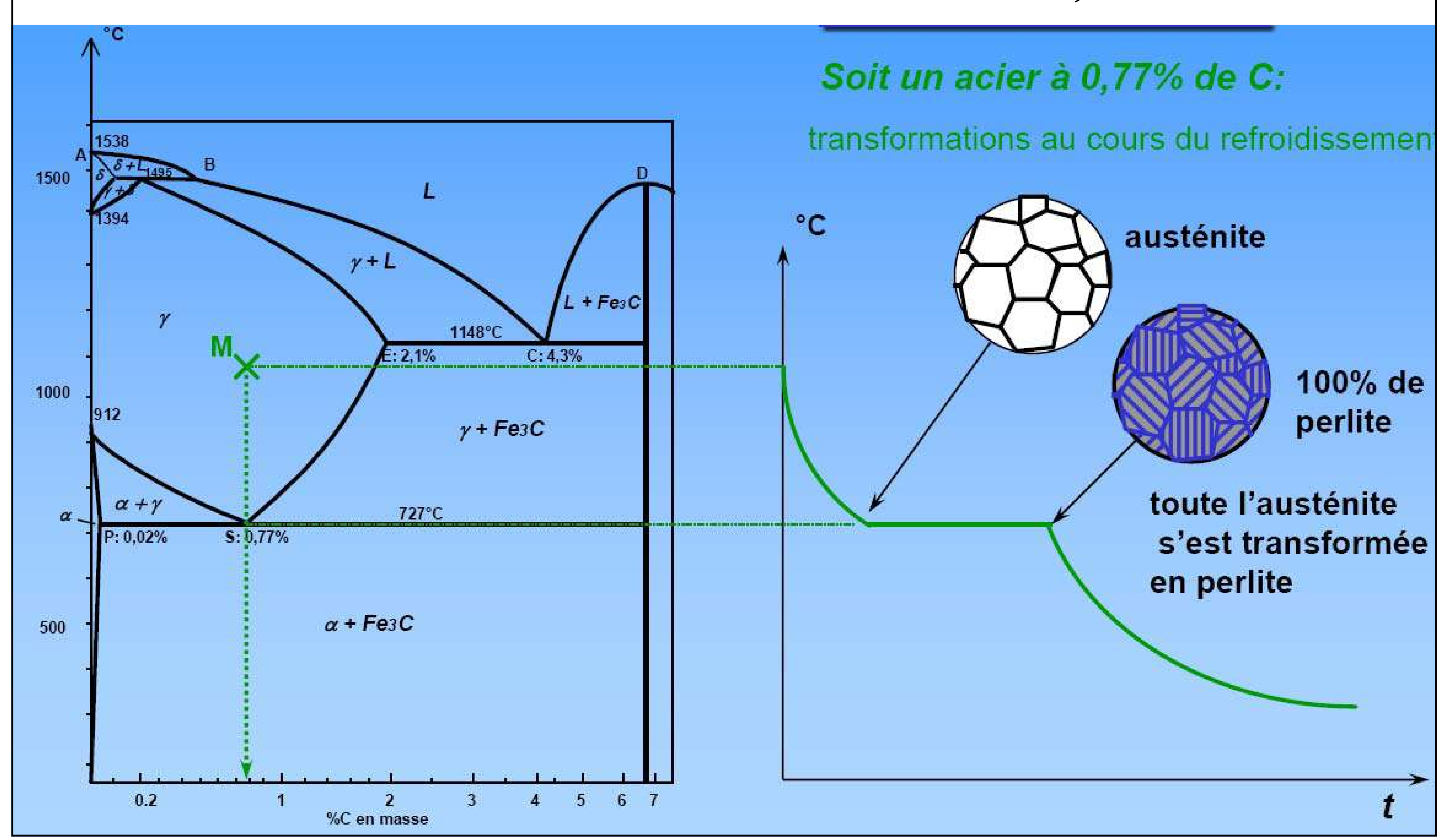


Diagramme Fe – Fe_3C **Les aciers hypereutectoïdes**

- les aciers hypereutectoïdes : %C > 0,77%

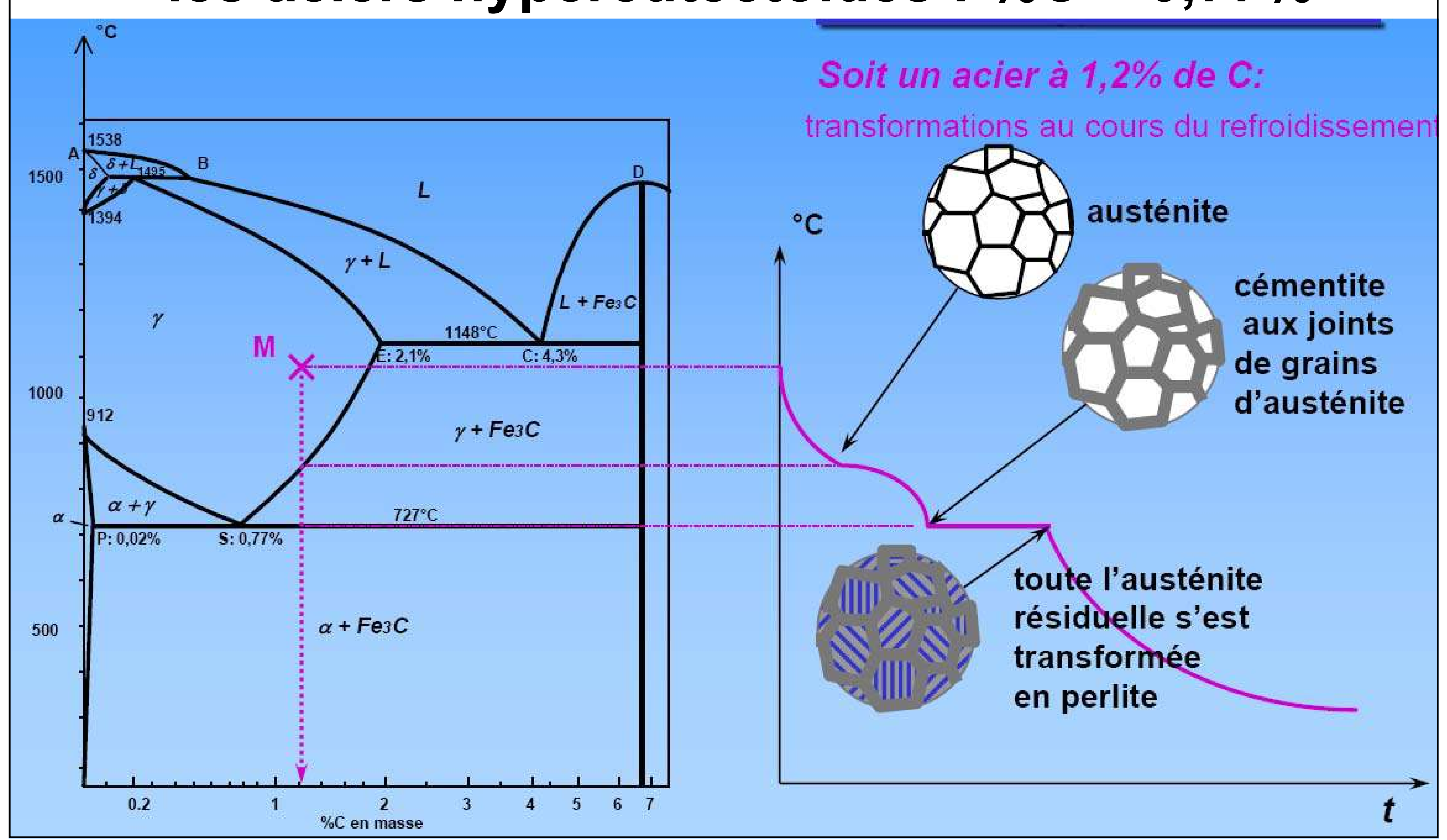


Diagramme Fe – Fe_3C Les fontes hypoeutectiques

- les fontes hypoeutectiques: %C < 4,3%

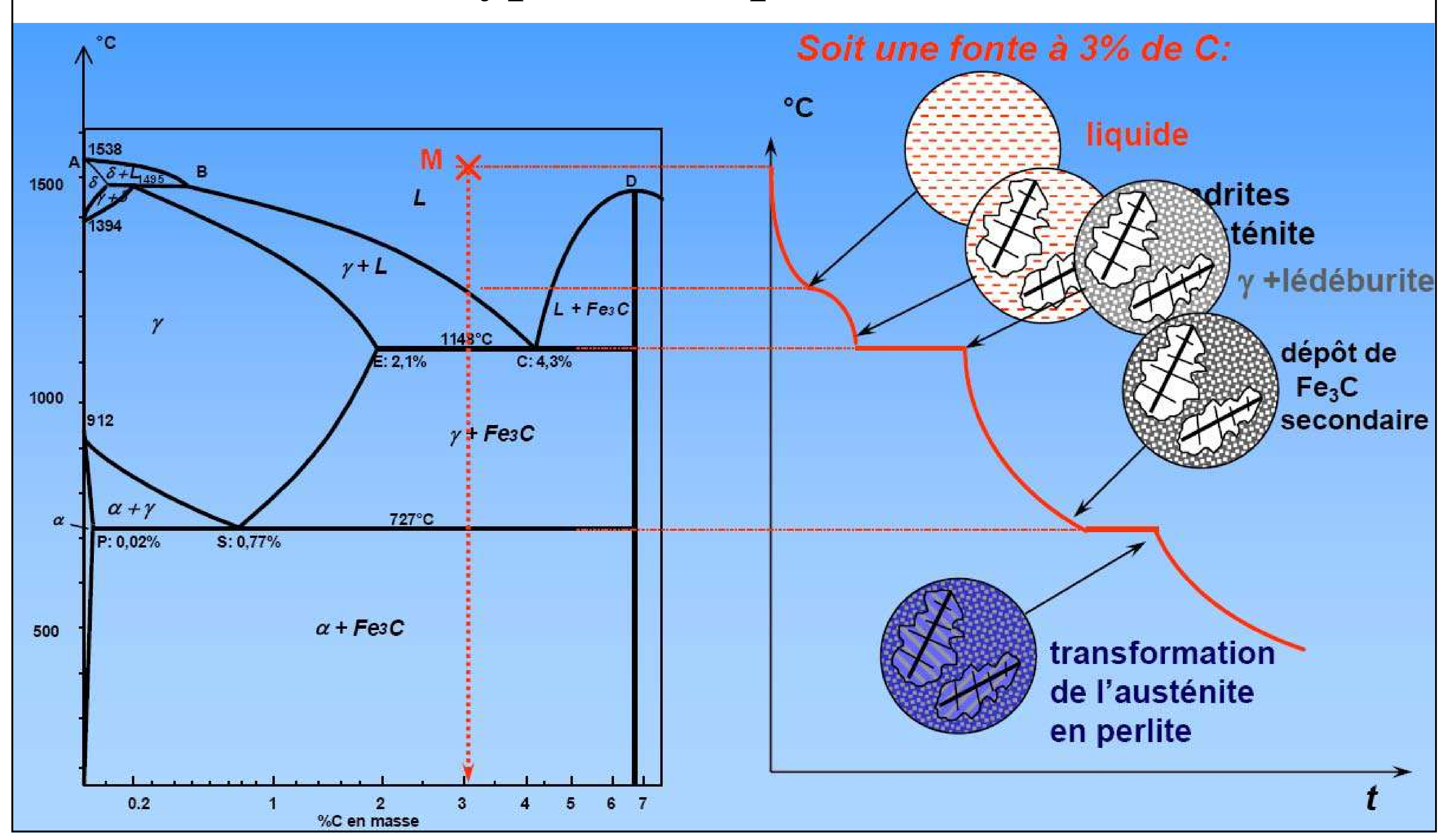
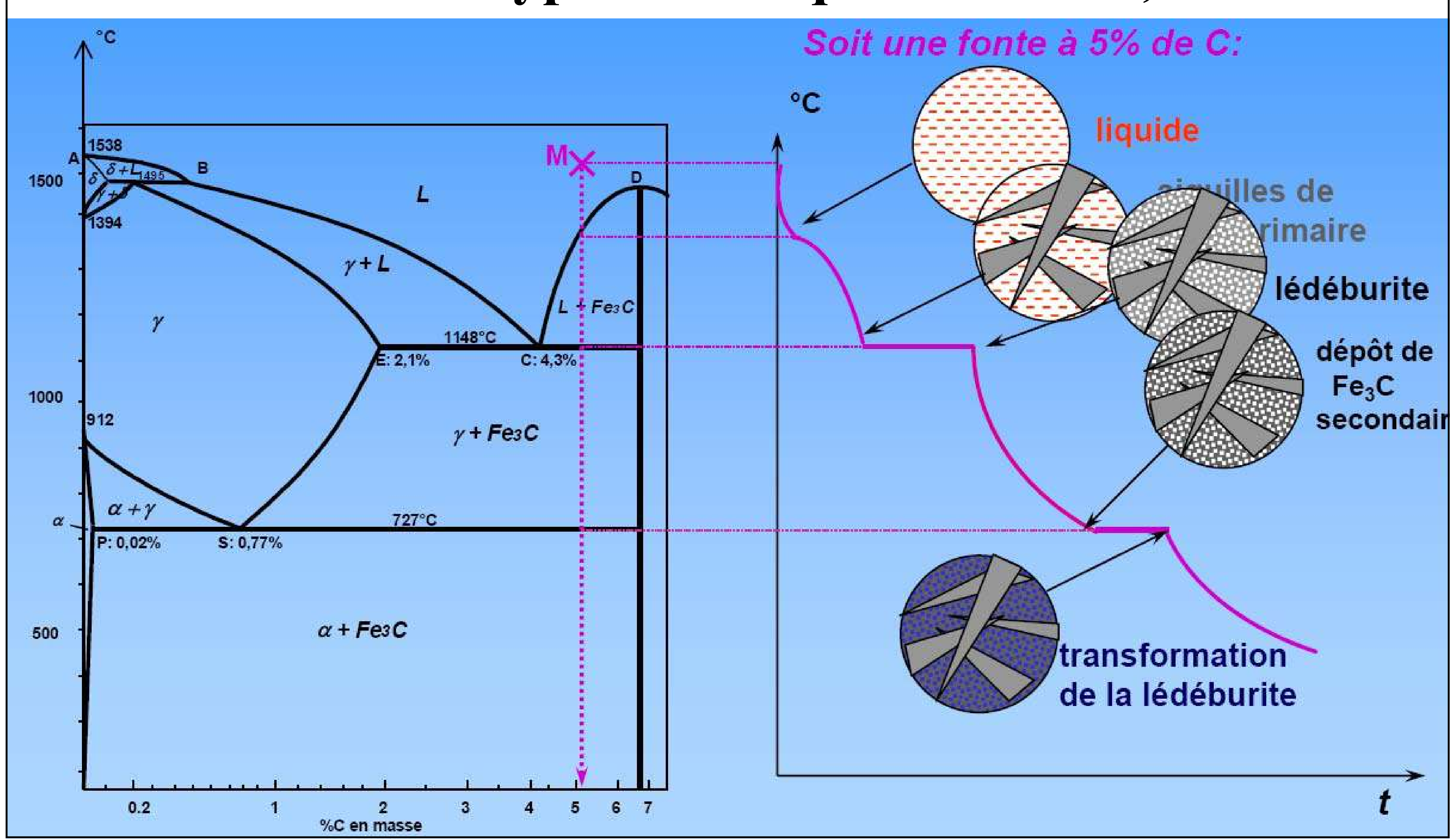


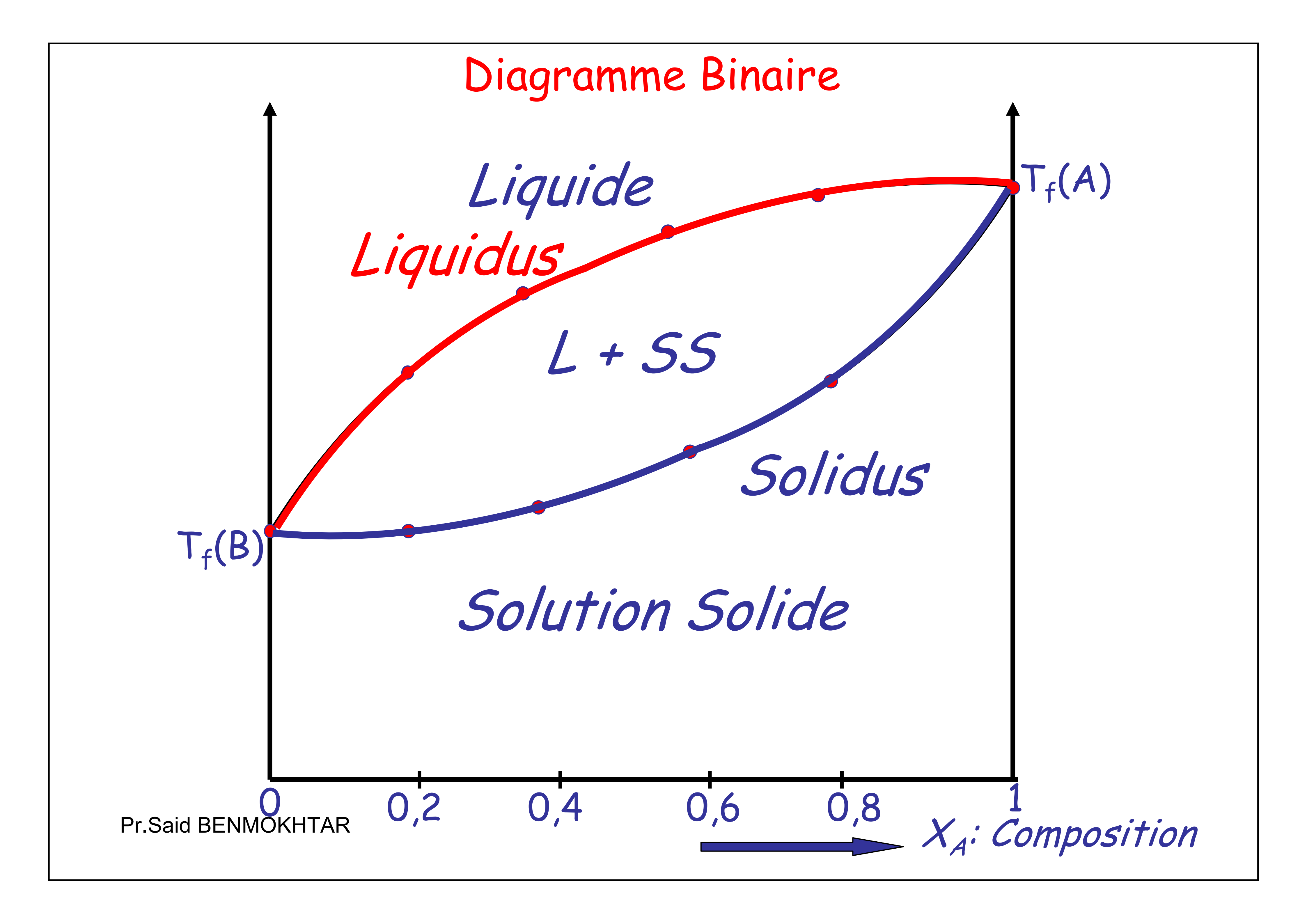
Diagramme Fe – Fe_3C Les fontes hypereutectiques

- les fontes hypereutectiques: %C > 4,3%



Equations des courbes

Pr.Said BENMOKHTAR


Diagramme Binaire
Liquide
Liquidus
$T_f(A)$
L + SS
Solidus
$T_f(B)$
Solution Solide
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
X_A: Composition

Les mélanges sont supposés idéaux à l'état solide et à l'état liquide : l'activité d'un constituant est alors égale à sa fraction molaire. L'influence de la pression est supposée négligeable.

Les équations traduisant les équilibres sont :

$$A_1(s) = A_1(l)$$

$$A_2(s) = A_2(l)$$

Pour chaque équilibre, la relation à l'équilibre entre les fractions molaires s'écrit :

Equations des courbes

Pour chaque équilibre, la relation à l'équilibre entre les fractions molaires s'écrit :

$$K_i^0 = \frac{x_i^L}{x_i^S}$$

On utilise la relation de Vant'Hoff :

$$\frac{d \ln K_i^0}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H_i^0(T)}{RT^2}$$

Equations des courbes

On intègre ensuite entre l'état où le constituant i est pur ($x_i^S = 1$, $x_i^L = 1$, $T = Ti^*$) et l'état (x_i^S, x_i^L, T), en considérant que l'enthalpie standard de fusion de i pur est indépendante de la température :

$$\int_{x_i^S=1;x_i^L=1}^{x_i^L;x_i^S} d\left(\ln\frac{x_i^L}{x_i^S}\right) = \frac{\Delta H_{fus} H_i^0}{R}\int_{T_i}^{T}\frac{dT}{T^2}$$

$$\ln\frac{x_i^L}{x_i^S} = \frac{\Delta H_{fus} H_i^0}{R}\left(\frac{1}{T_i^*}-\frac{1}{T}\right)$$

Equations des courbes

Les équations des courbes obtenues précédemment sont applicables en écrivant que les fractions molaires sont égales à 1 pour les solides purs :

$$\ln x_1^L = \frac{\Delta H_{fus} H_1^0}{R}\left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\ln x_2^L = \frac{\Delta H_{fus} H_2^0}{R}\left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T}\right)$$

Le tracé des deux branches de courbes du liquidus permet la détermination des coordonnées du point d'intersection (température et composition de l'eutectique).

VI

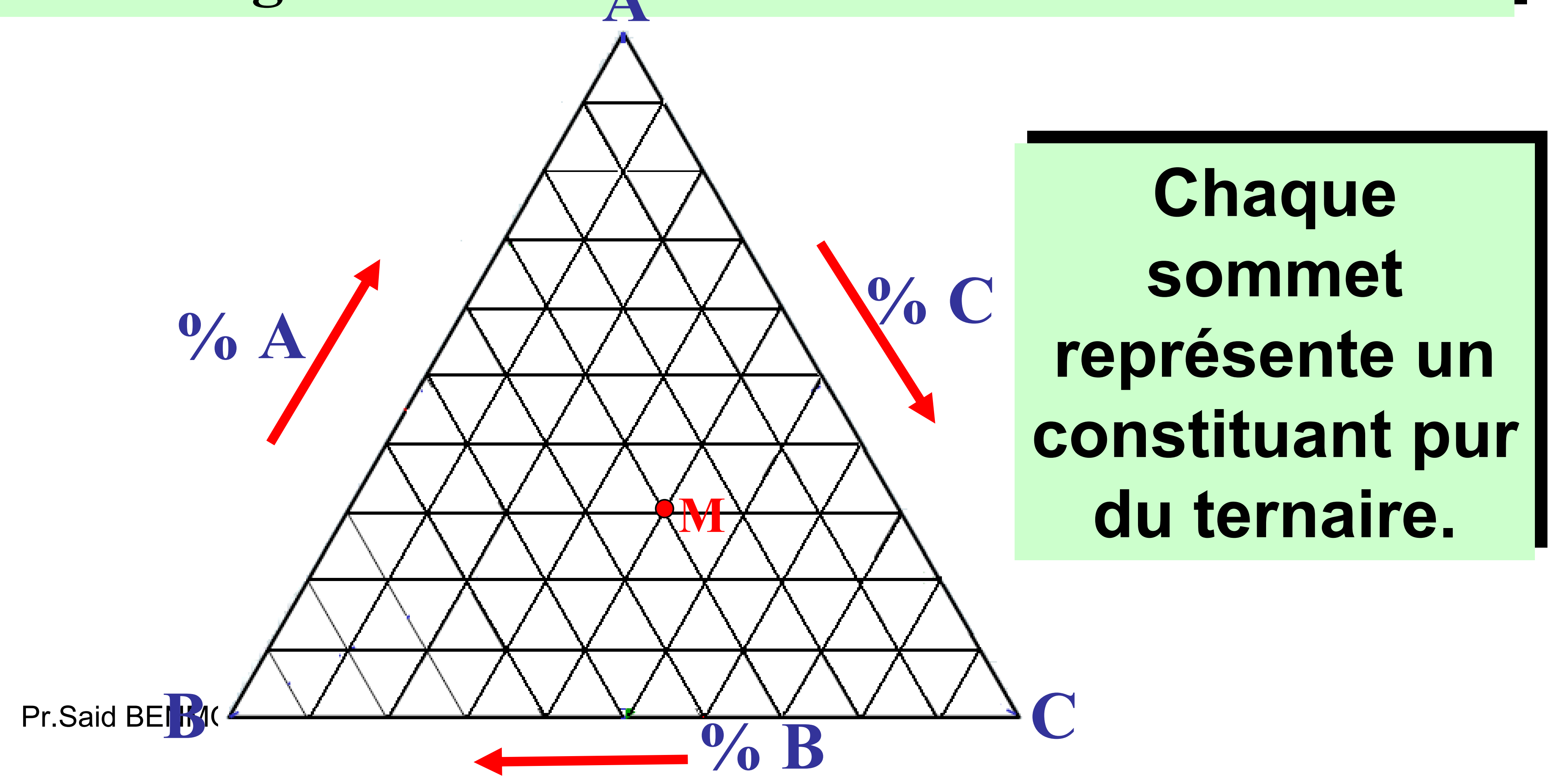
Représentation des équilibres d'un mélange ternaire

Pr.Said BENMOKHTAR

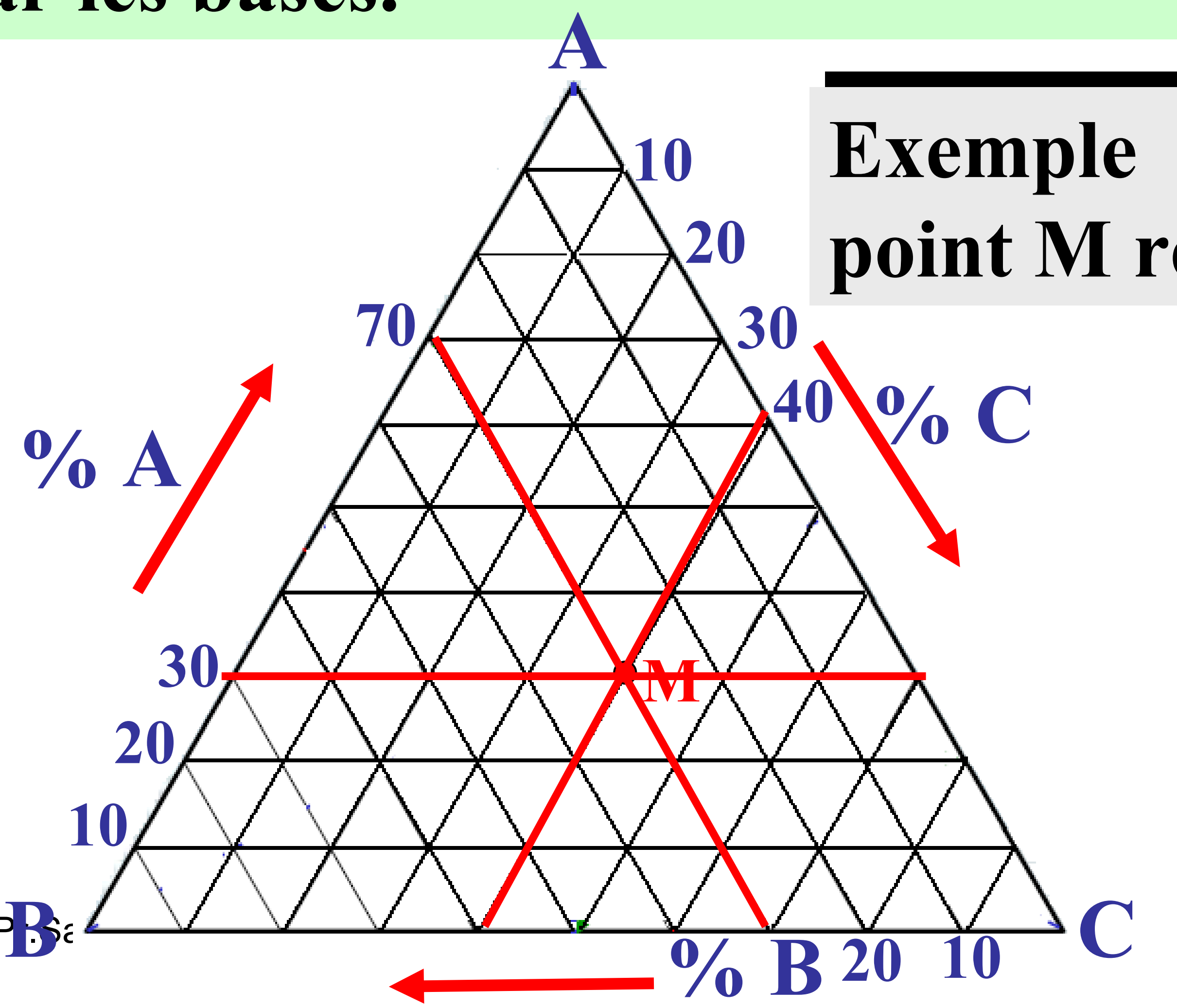
Système d'axes des diagrammes ternaires

Pr.Said BENMOKHTAR

La représentation dans le diagramme triangulaire équilatéral permet, en plaçant un point M, de trouver les compositions de chacun des constituants du mélange ternaire.



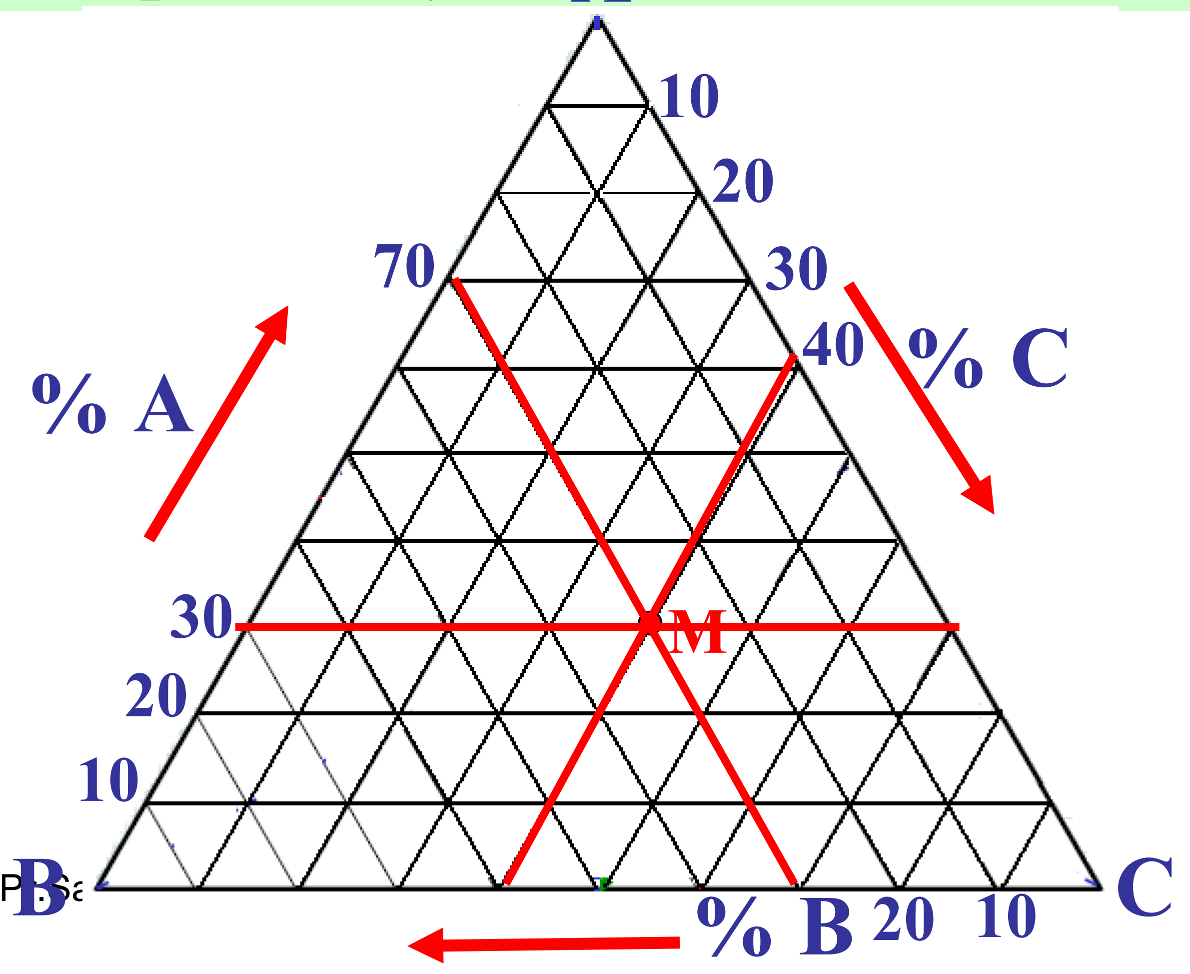
Pour cela, il suffit de tracer à partir du point M des segments de droites parallèles aux bases et opposés aux sommets, et de lire les titres sur les axes formés par les bases.



Exemple de lecture pour le point M représenté:

titre en A: 30%
titre en B: 30%
titre en C: 40%

Une phase M est définie par ses titres x’, y’, z’ en chacun de ses éléments A, B, C. les titres peuvent s’exprimer en pourcentage massique ou atomique, elles sont définies par la relation: x’ + y’ + z’ = 100, soit en fraction massique, ou atomique: x’ + y’ + z’ = 1

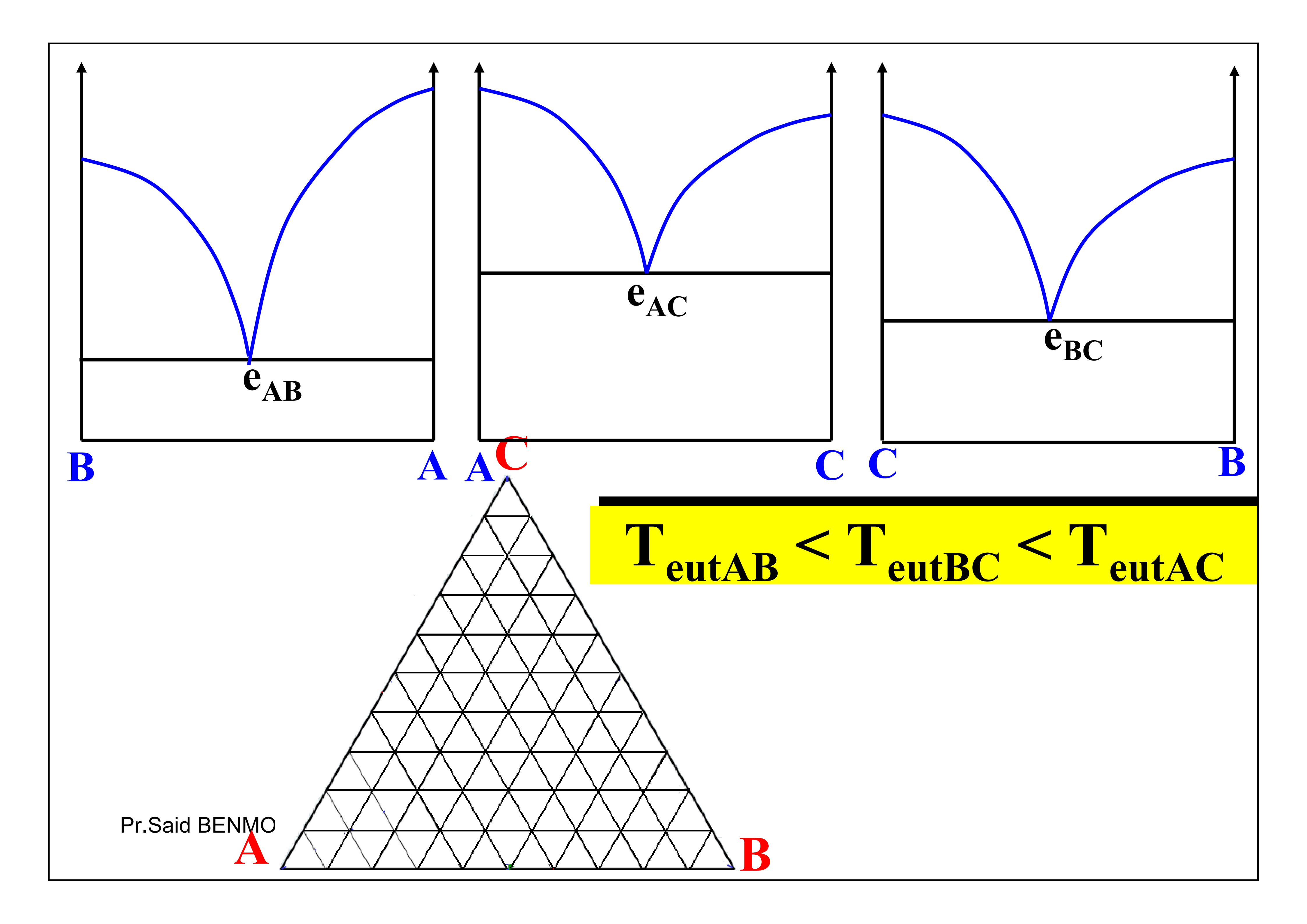


CONSTRUCTION D 'UN TERNAIRE A PARTIR DES BINAIRES CONSTITUTIFS

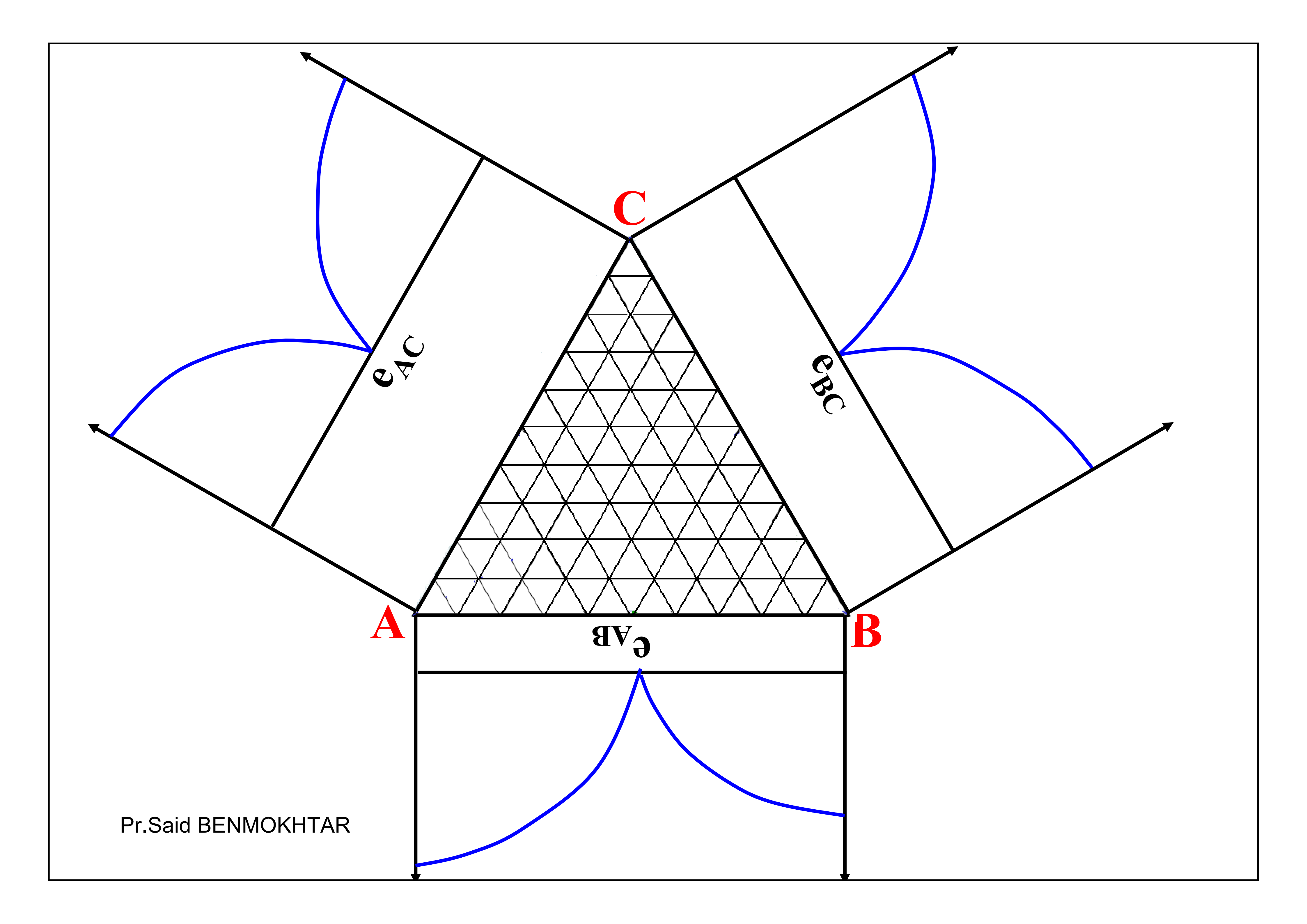
Pr.Said BENMOKHTAR

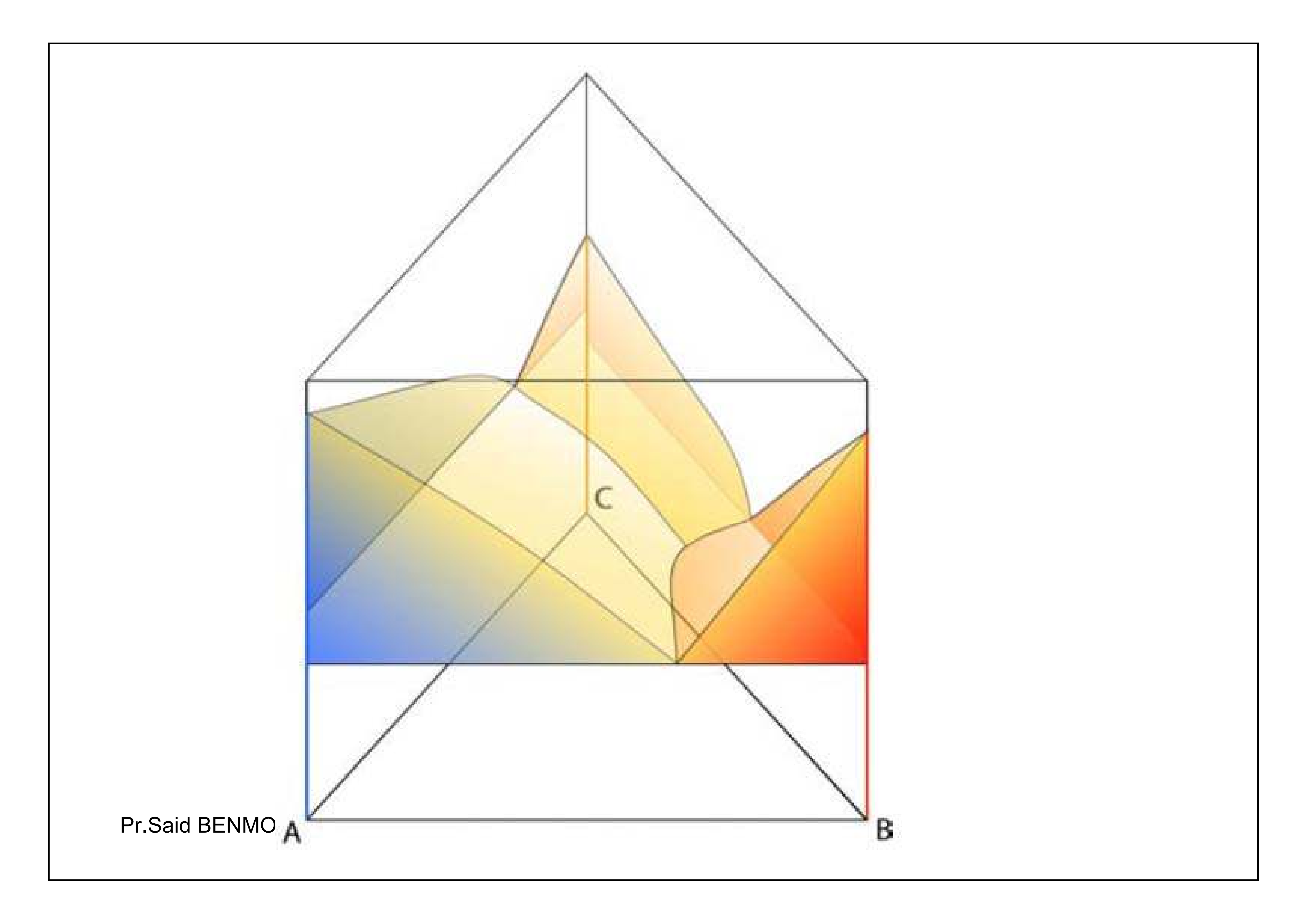
3 eutectiques entre solides définis

3 eutectiques: $T_{eutAB} < T_{eutBC} < T_{eutAC}$



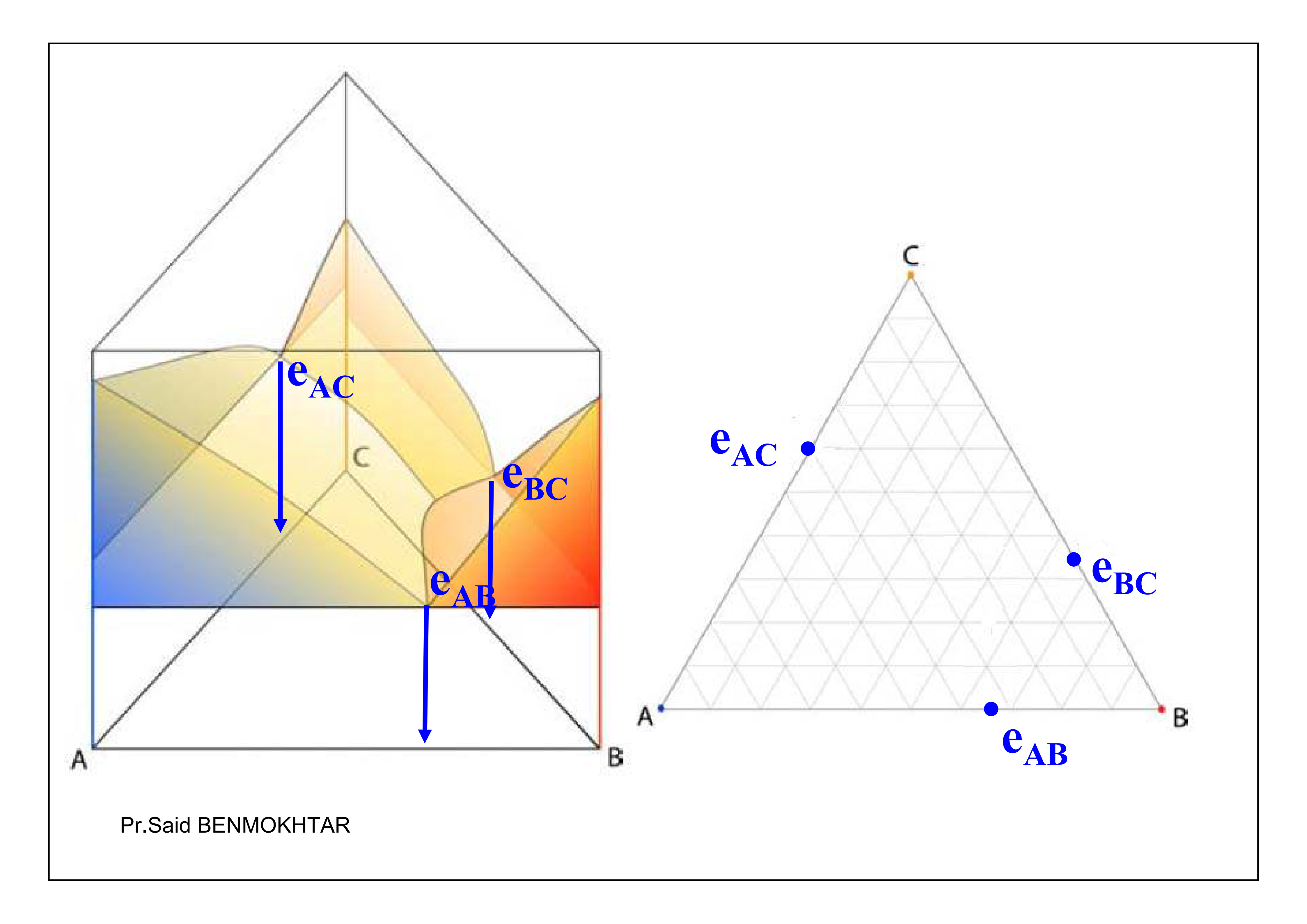
e_AB
e_AC
e_BC
B
A
A
C
C
B
C
A
B
$T_{eutAB} < T_{eutBC} < T_{eutAC}$
Pr.Said BENMO

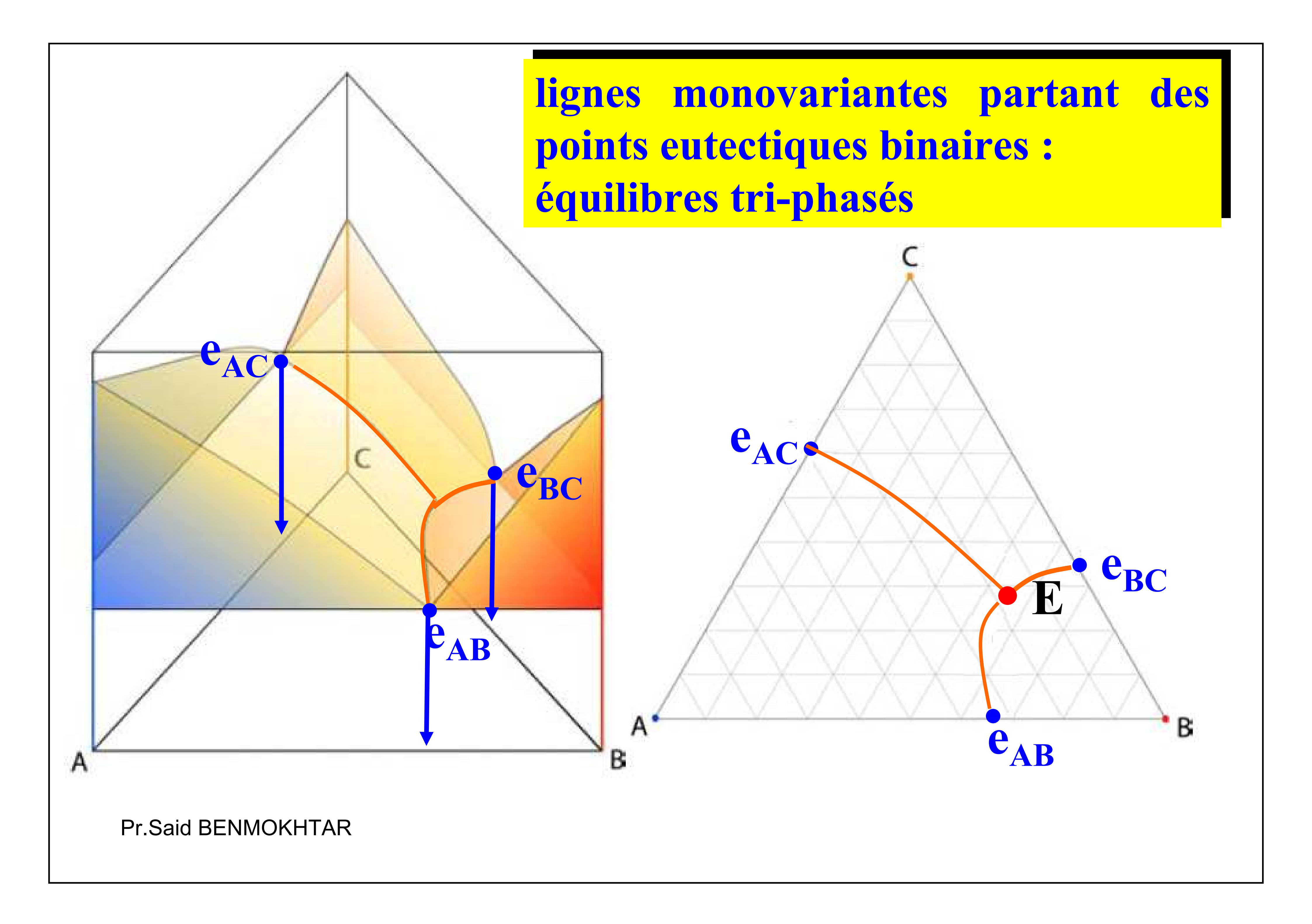

C
A
B
e_{AC}
e_{BC}
e_{AB}
Pr.Said BENMOKHTAR

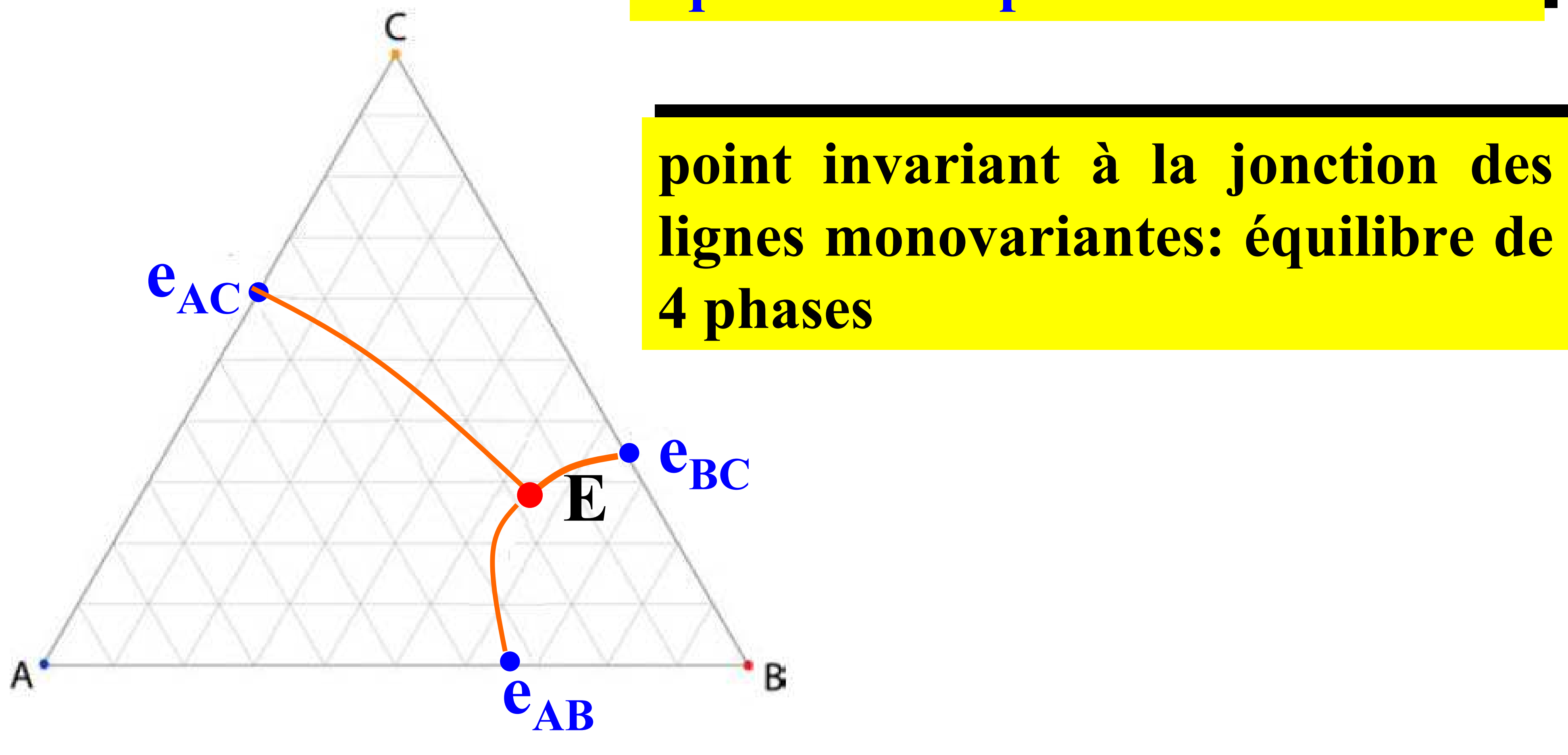

C
A
B
Pr.Said BENMO

Projection des nappes de liquidus

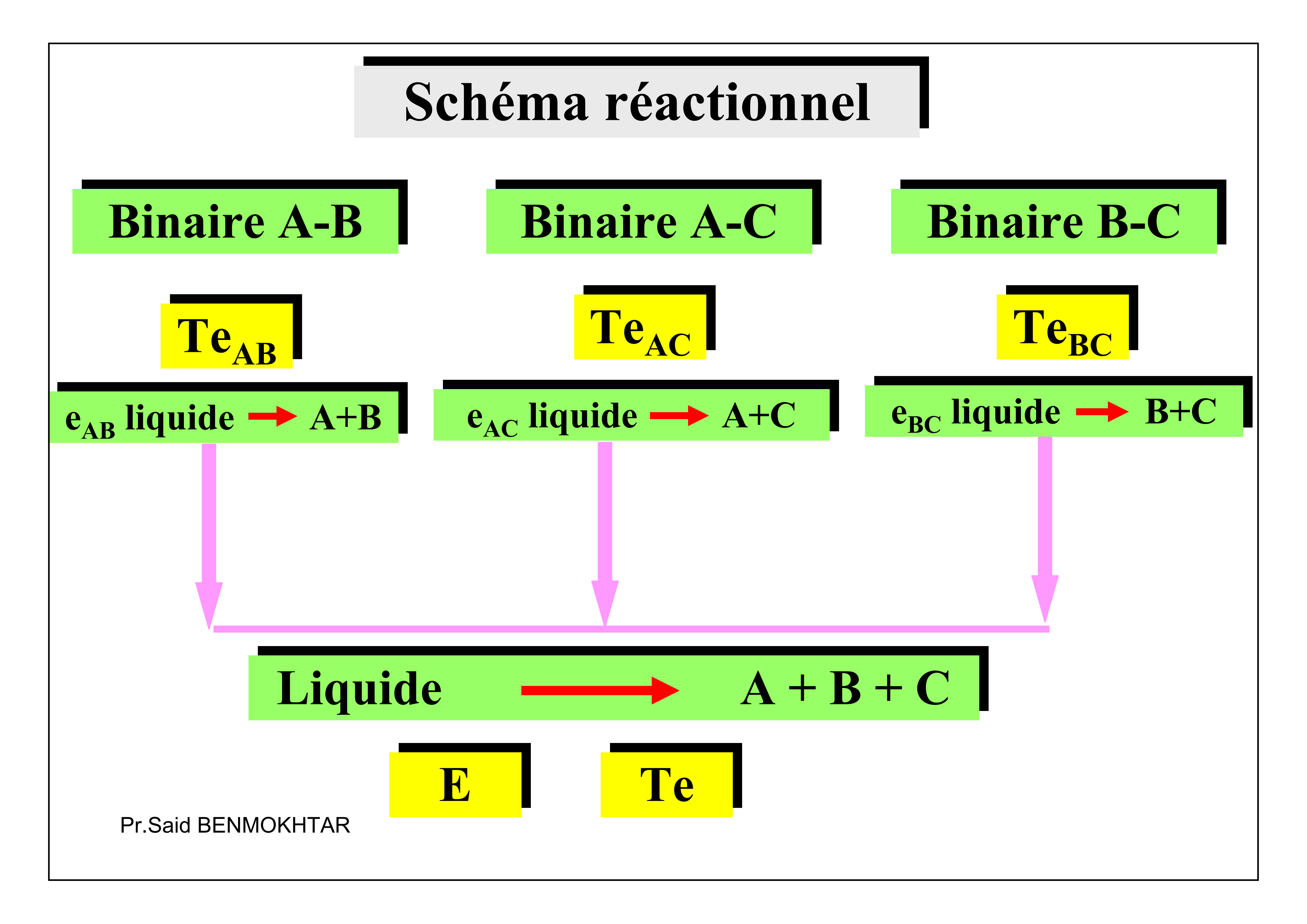
Pr.Said BENMOKHTAR


C
e_{AC}
C
e_{BC}
e_{AB}
A
B
C
e_{AC}
e_{BC}
A
B
e_{AB}
Pr.Said BENMOKHTAR


lignes monovariantes partant des points eutectiques binaires : équilibres tri-phasés
C
e_{AC}
C
e_{BC}
e_{AB}
A
B
C
e_{AC}
e_{BC}
E
e_{AB}
A
B
Pr.Said BENMOKHTAR

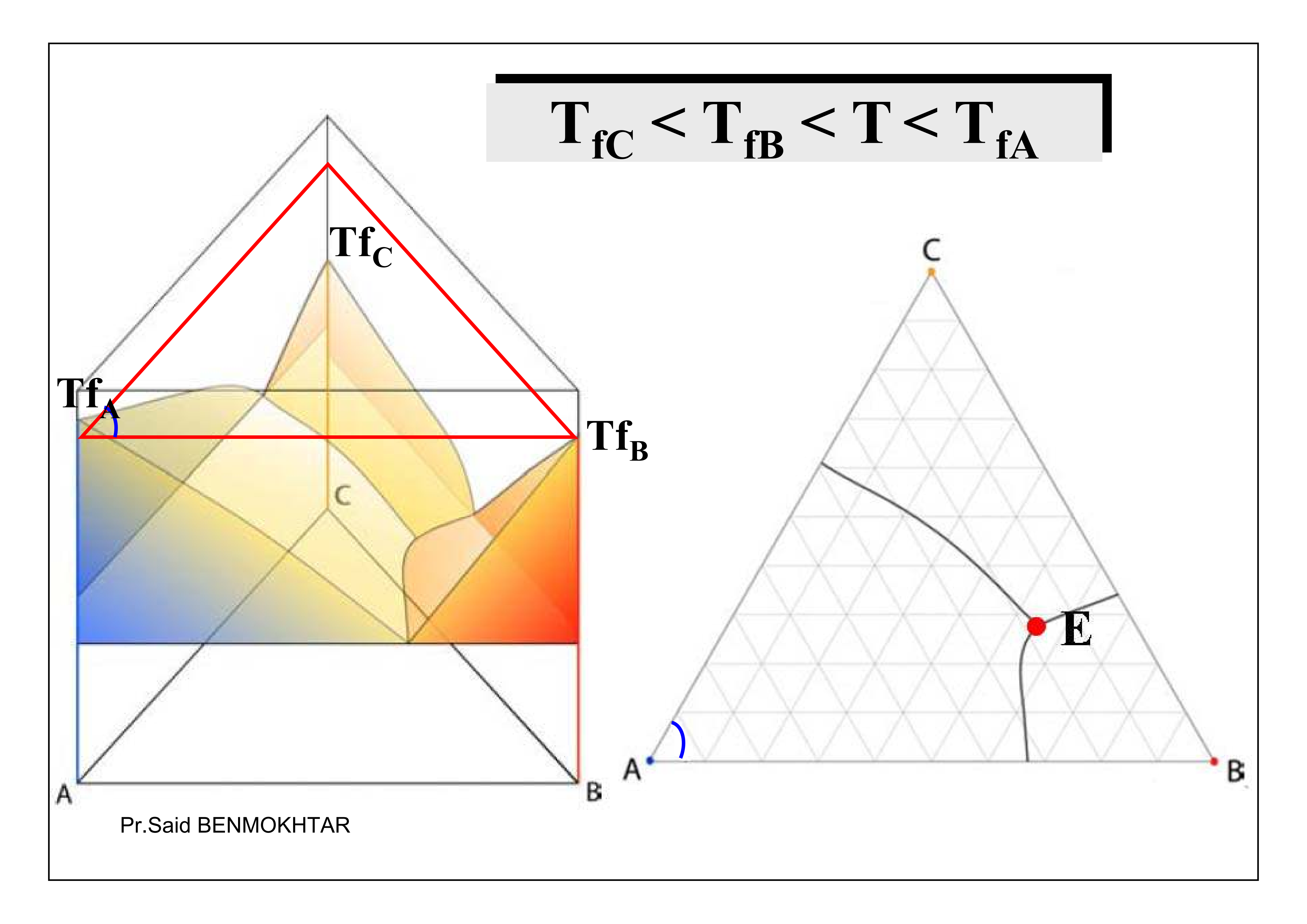


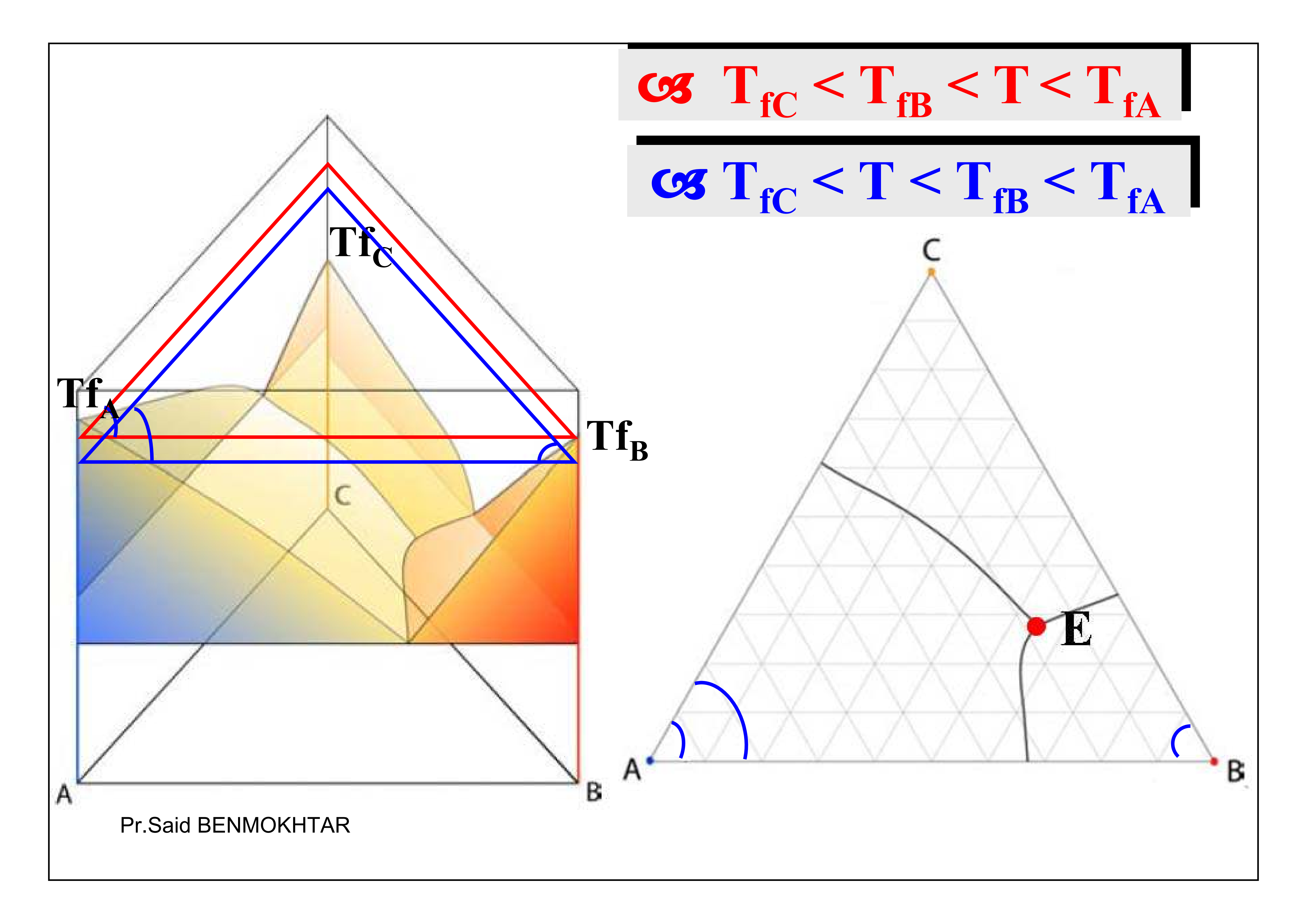
Pr.Said BENMOKHTAR


Schéma réactionnel
Binaire A-B
Binaire A-C
Binaire B-C
Te_{AB}
Te_{AC}
Te_{BC}
e_{AB} liquide → A+B
e_{AC} liquide → A+C
e_{BC} liquide → B+C
Liquide → A + B + C
E
Te
Pr.Said BENMOKHTAR

Coupes isothermes

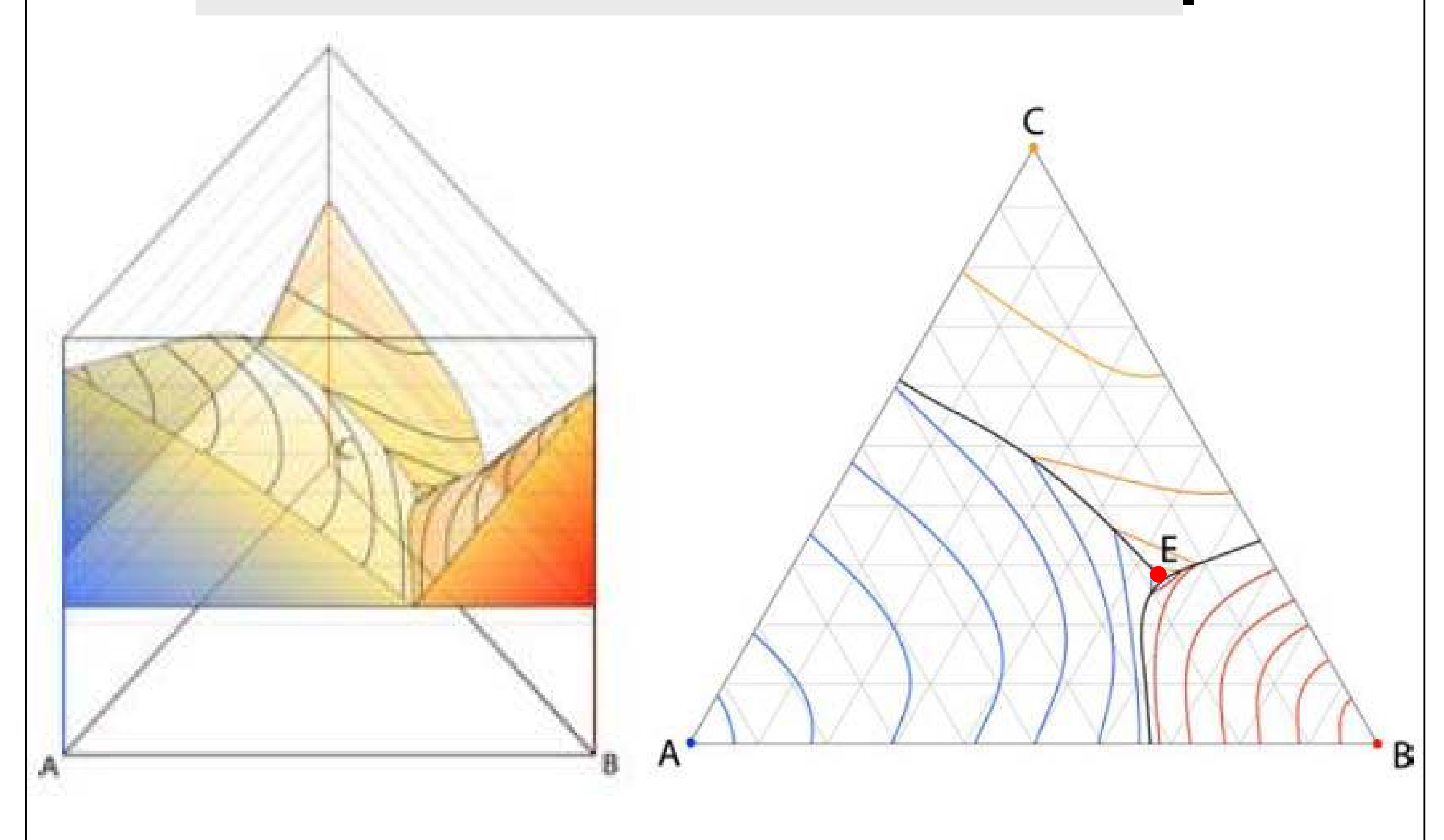
Pr.Said BENMOKHTAR

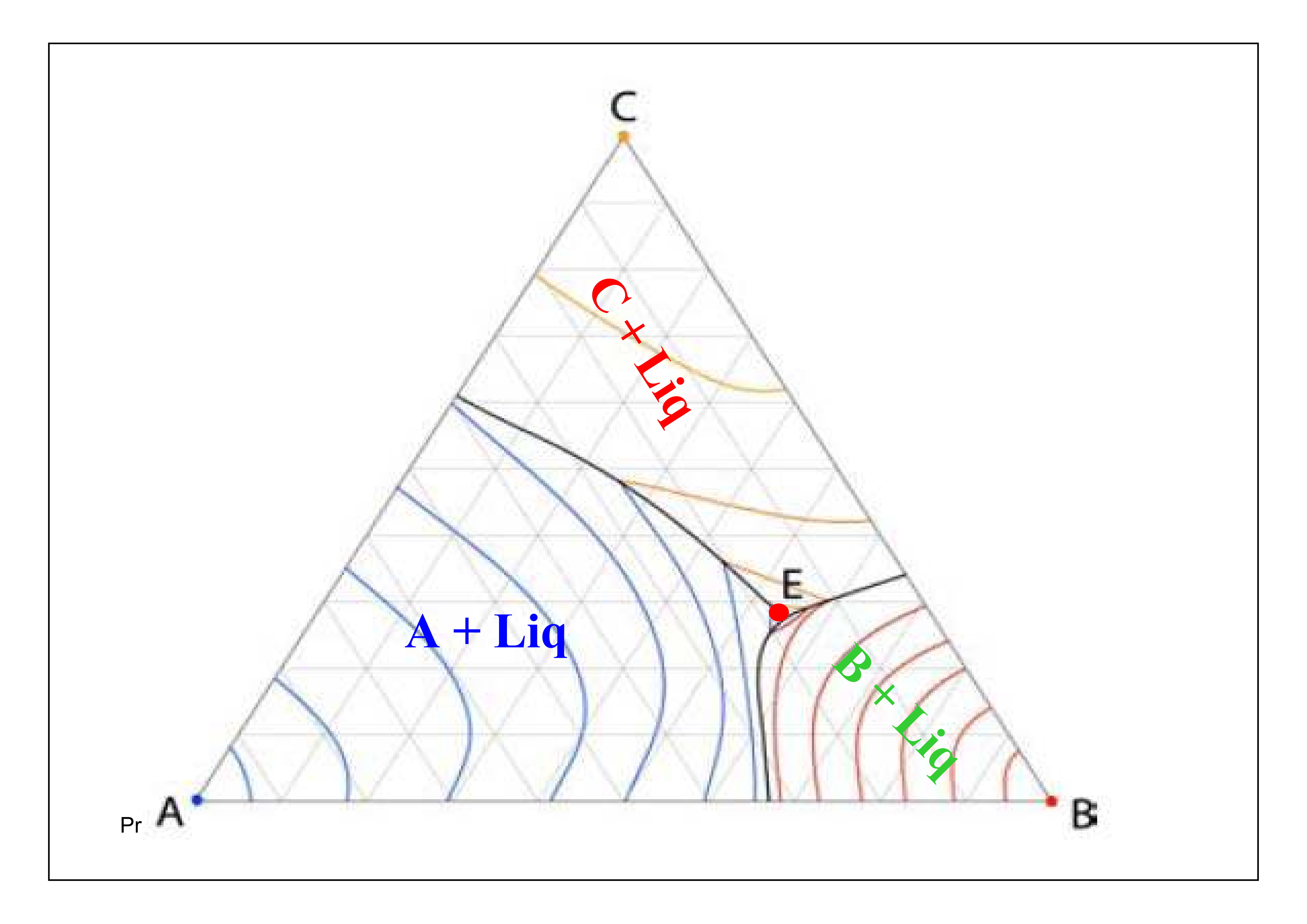

$T_{fC} < T_{fB} < T < T_{fA}$
Tf$_C$
Tf$_A$
Tf$_B$
C
A
B
C
A
B
E
Pr.Said BENMOKHTAR



$T_{fC} < T_{fB} < T < T_{fA}$
$T_{fC} < T < T_{fB} < T_{fA}$
Tf_C
Tf_A
Tf_B
C
A
B
C
E
A
B
Pr.Said BENMOKHTAR

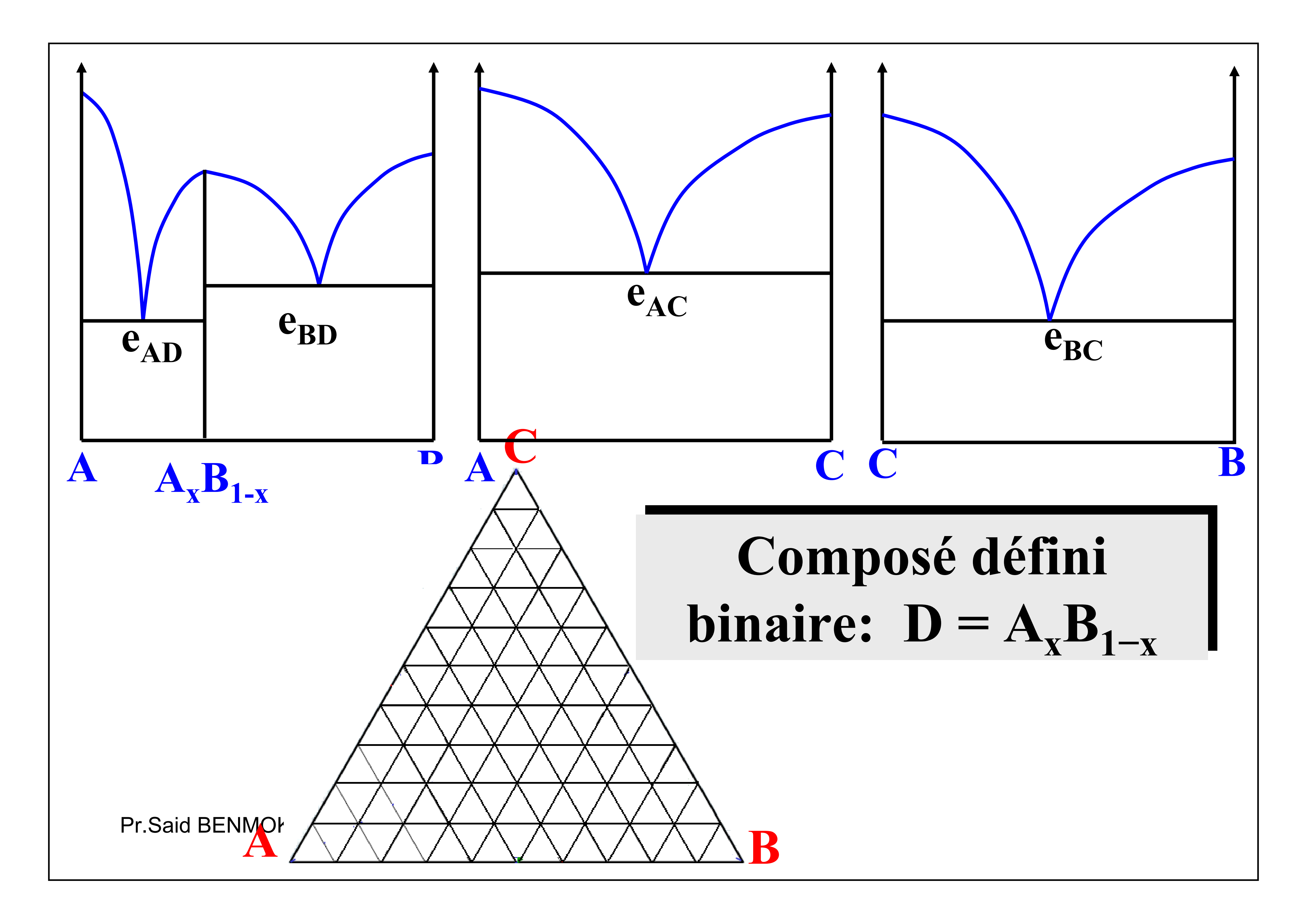
Isothermes décroissantes vers E



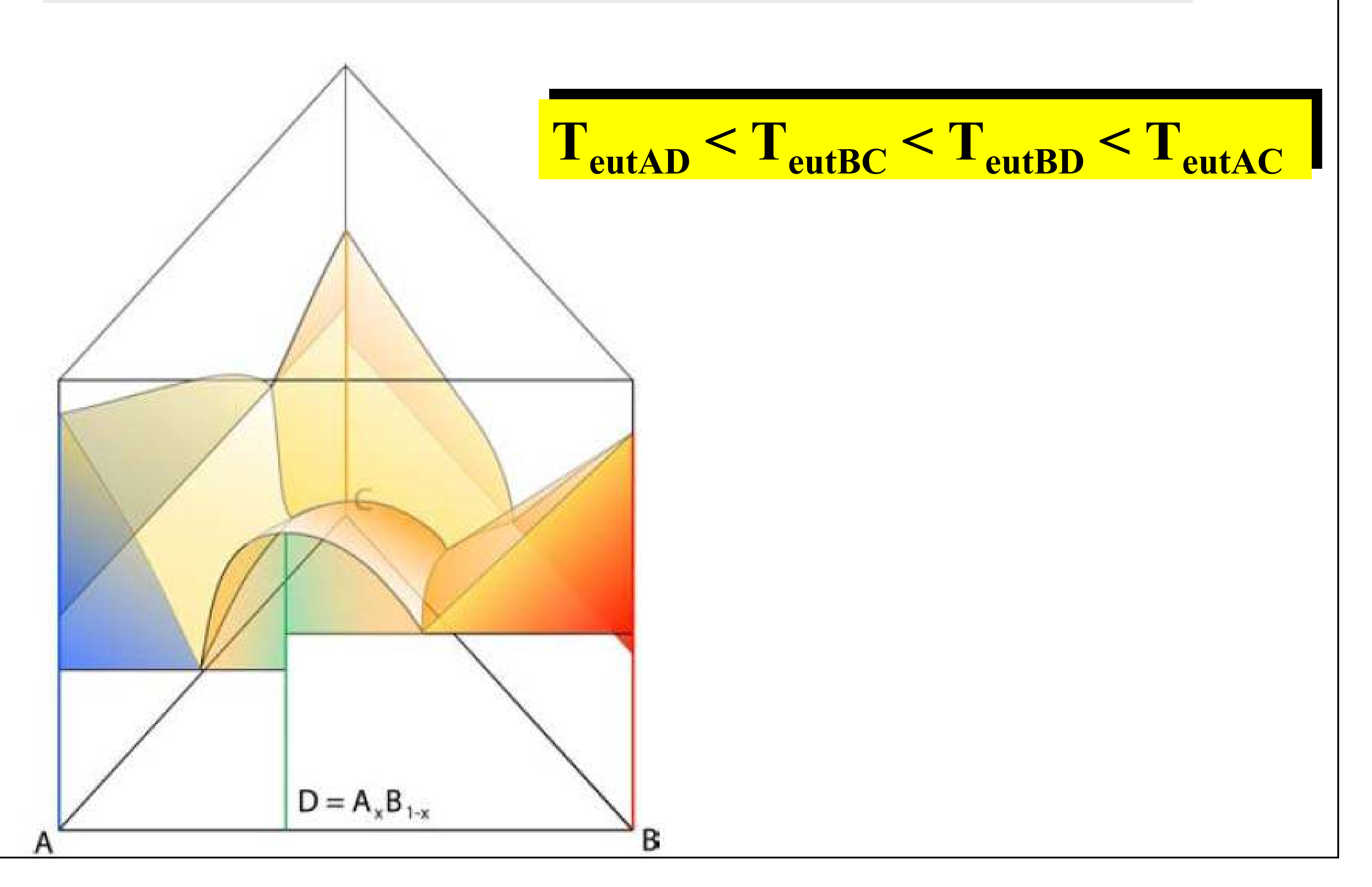

C
C + Liq
E
A + Liq
B + Liq
Pr
A
B

Avec un composé binaire à fusion congruente

Pr.Said BENMOKHTAR

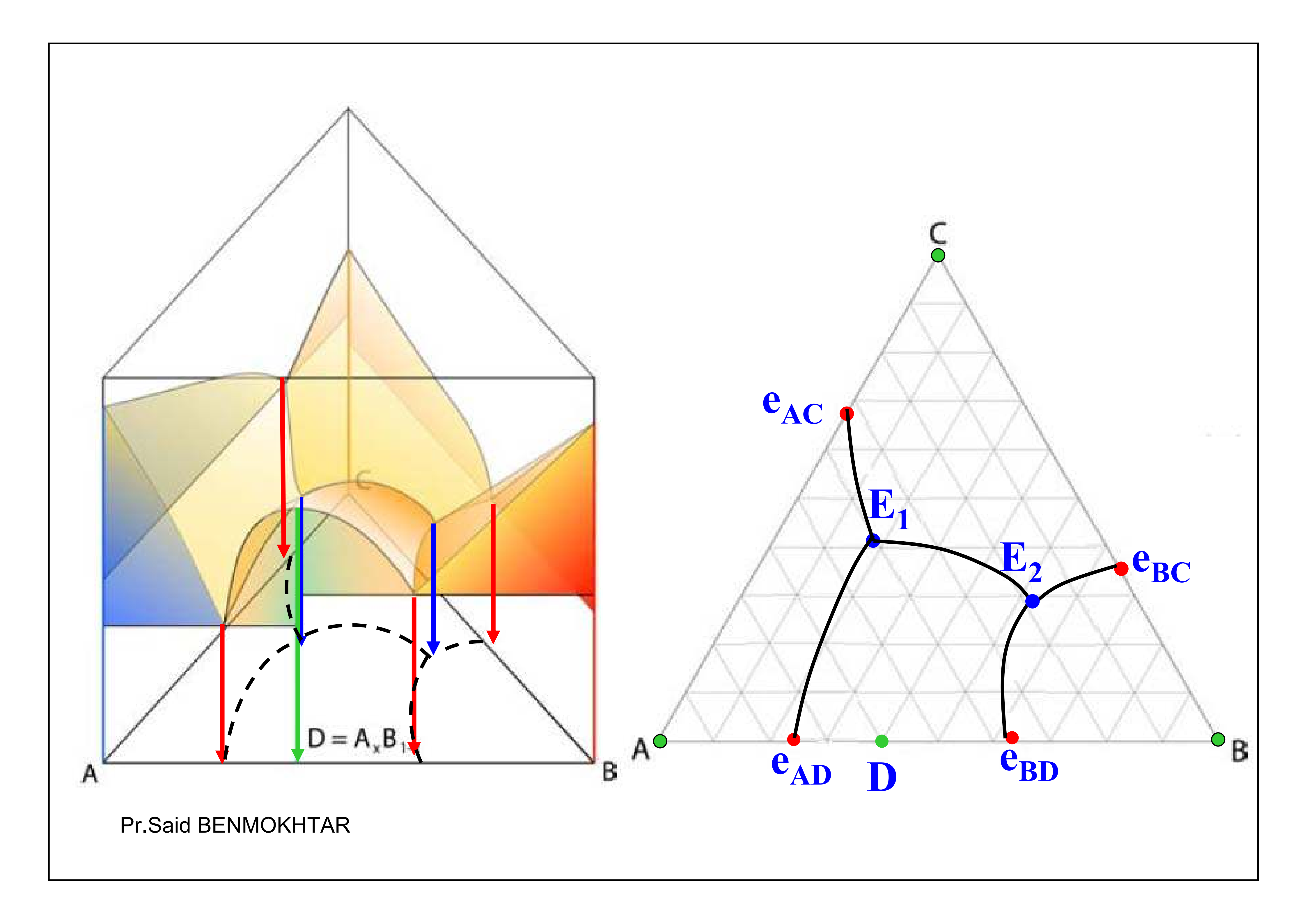

eAD
eBD
eAC
eBC
A
AxB1-x
A
C
C
C
B
Composé défini binaire: D = AxB1–x
A
B
C
Pr.Said BENMOK

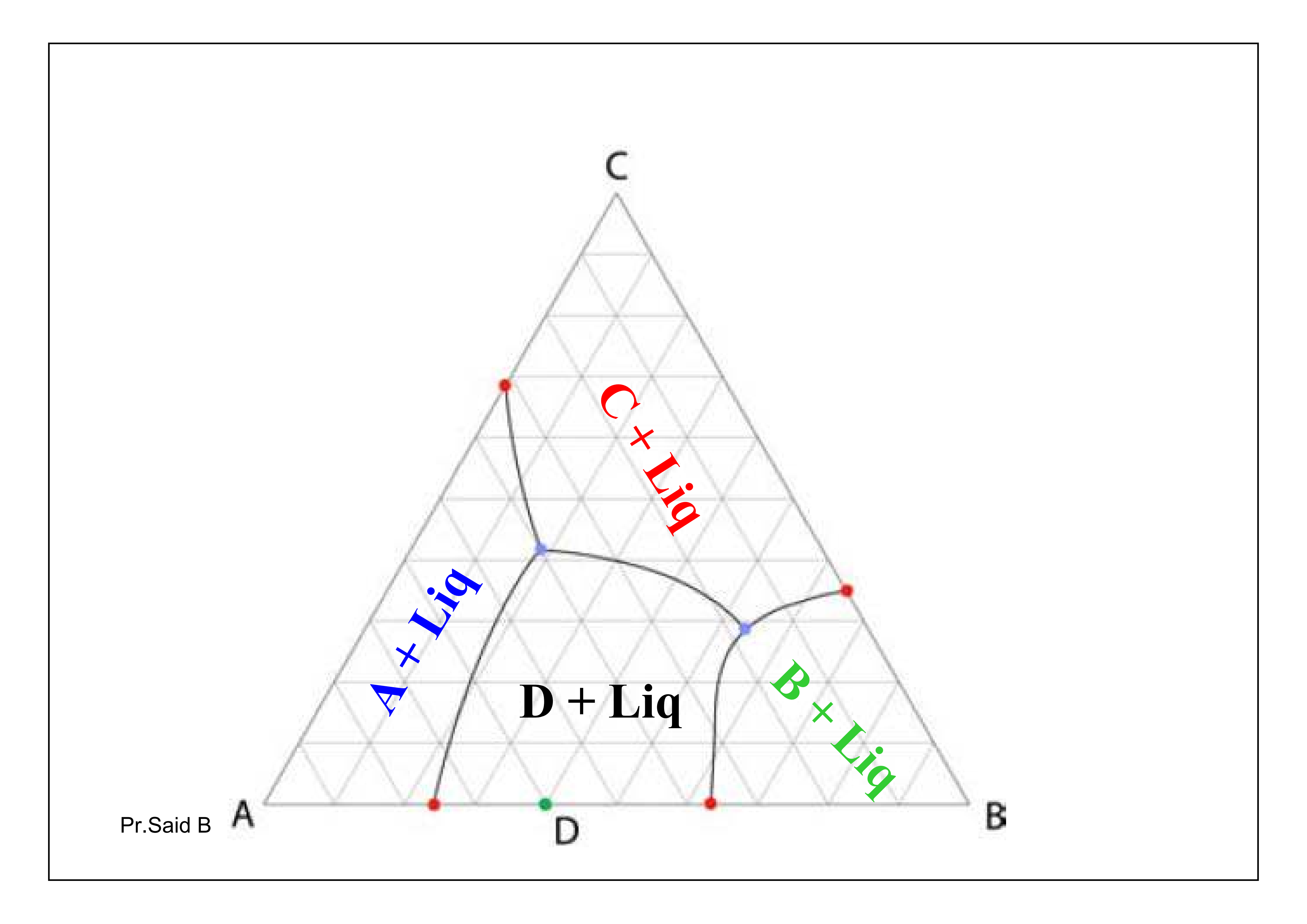
Composé défini binaire: $D = A_xB_{1-x}$



Projection des lignes monovariantes séparant les nappes de liquidus

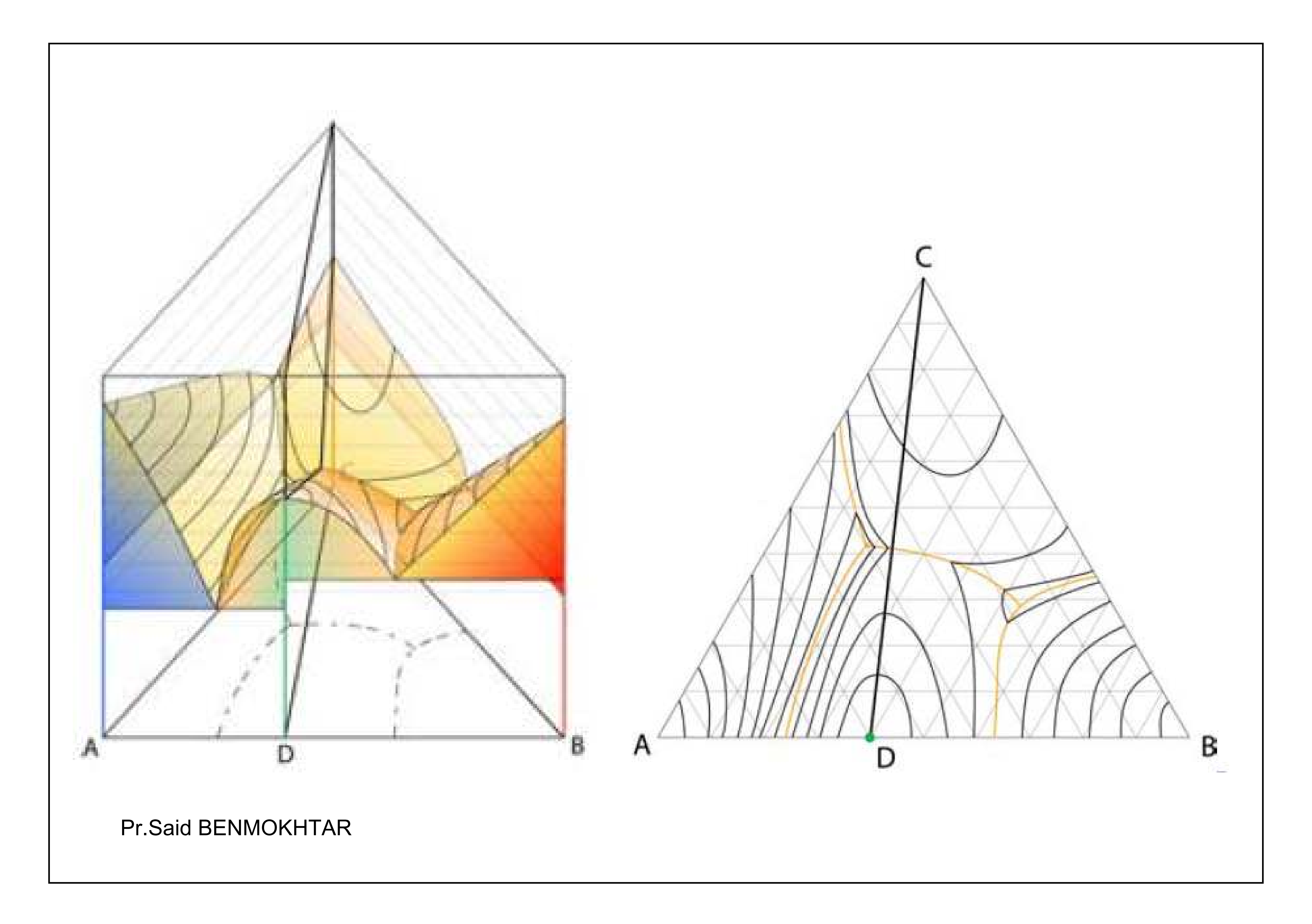
Pr.Said BENMOKHTAR


C
A
B
D = A$_x$B$_{1-x}$
C
A
B
e_{AC}
E_1
E_2
e_{BC}
e_{AD}
D
e_{BD}
Pr.Said BENMOKHTAR


C
C + Liq
A + Liq
D + Liq
B + Liq
A
D
B
Pr.Said B

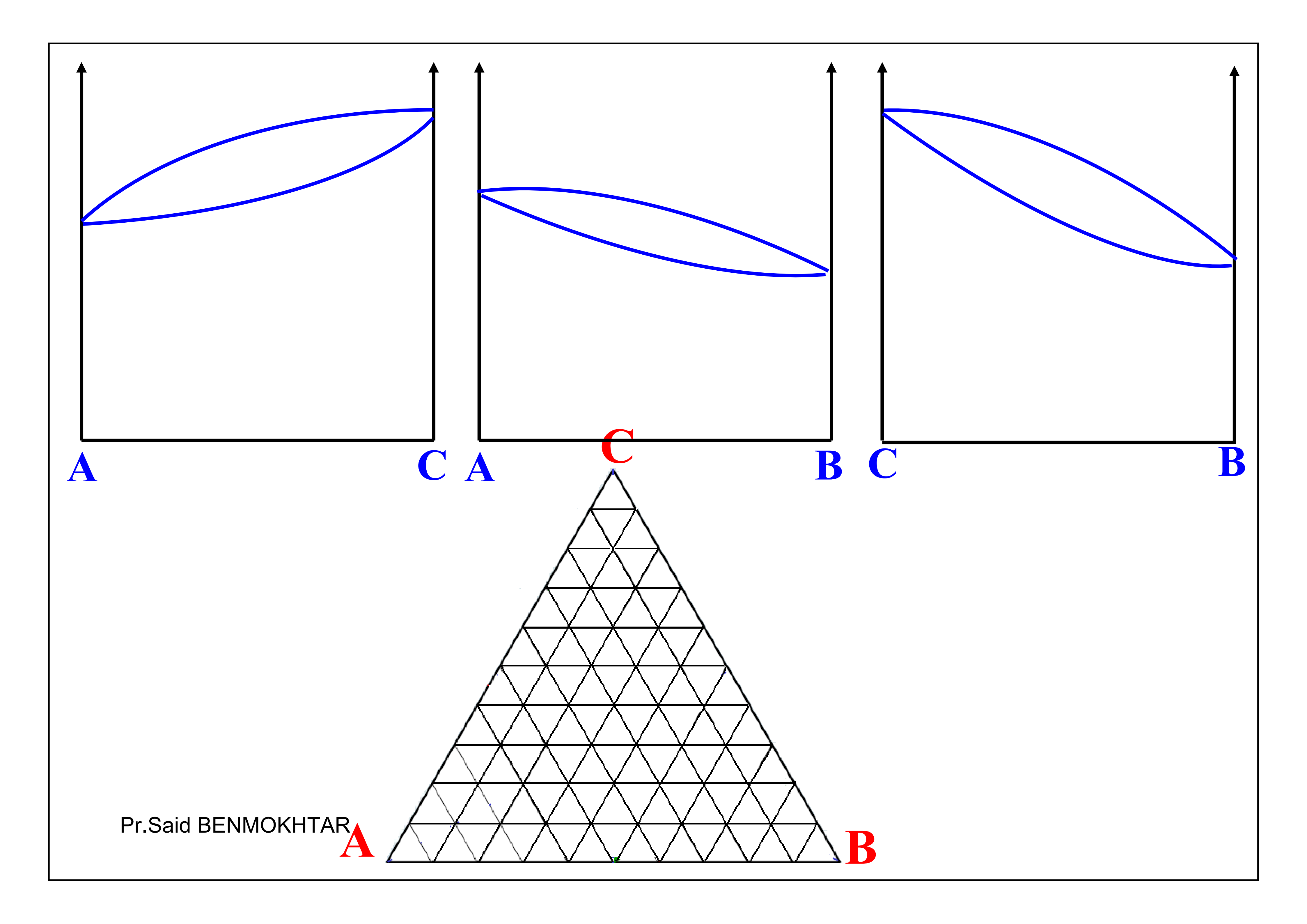
Coupes isothermes

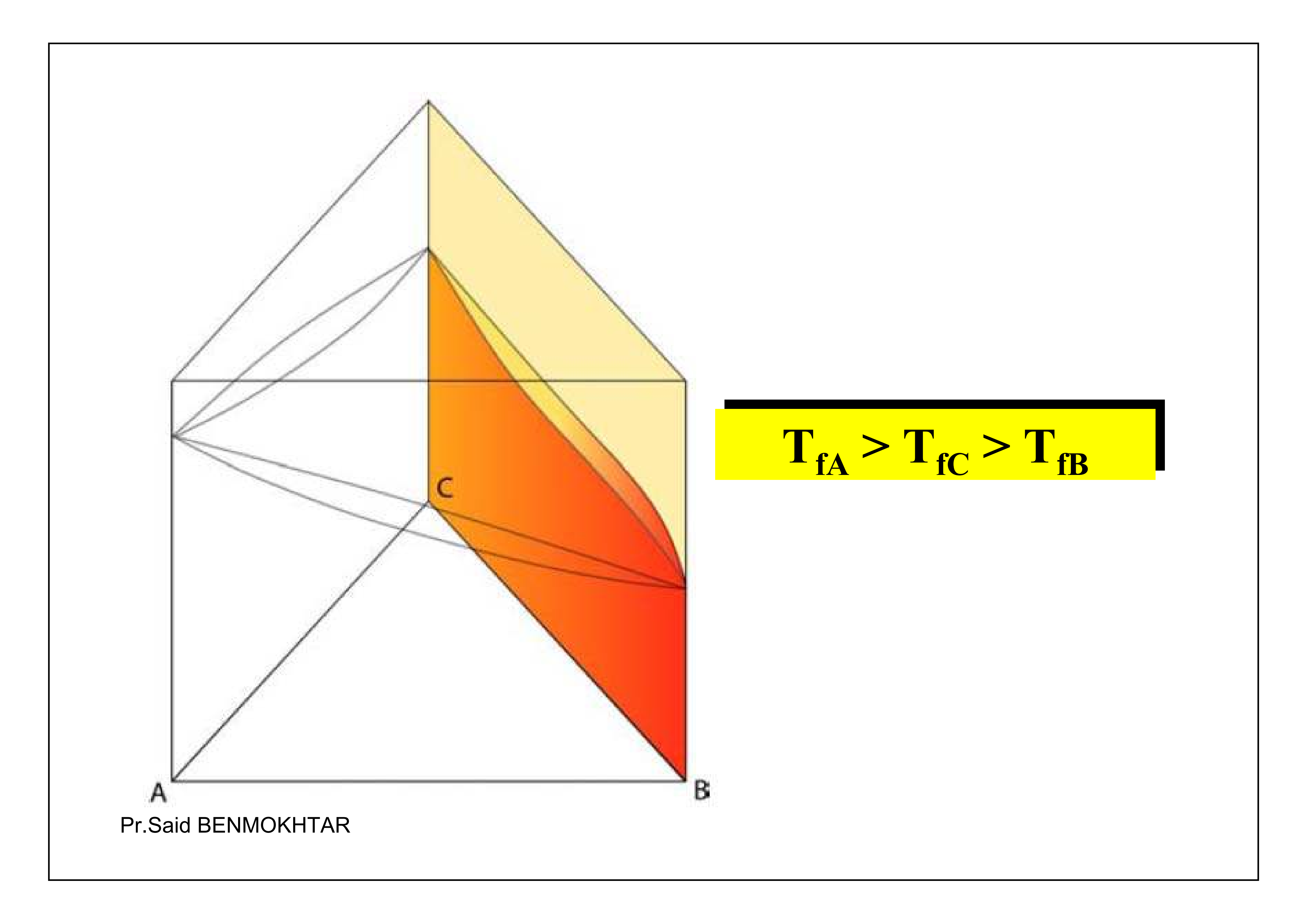
Pr.Said BENMOKHTAR


A
D
B
C
A
D
B
Pr.Said BENMOKHTAR

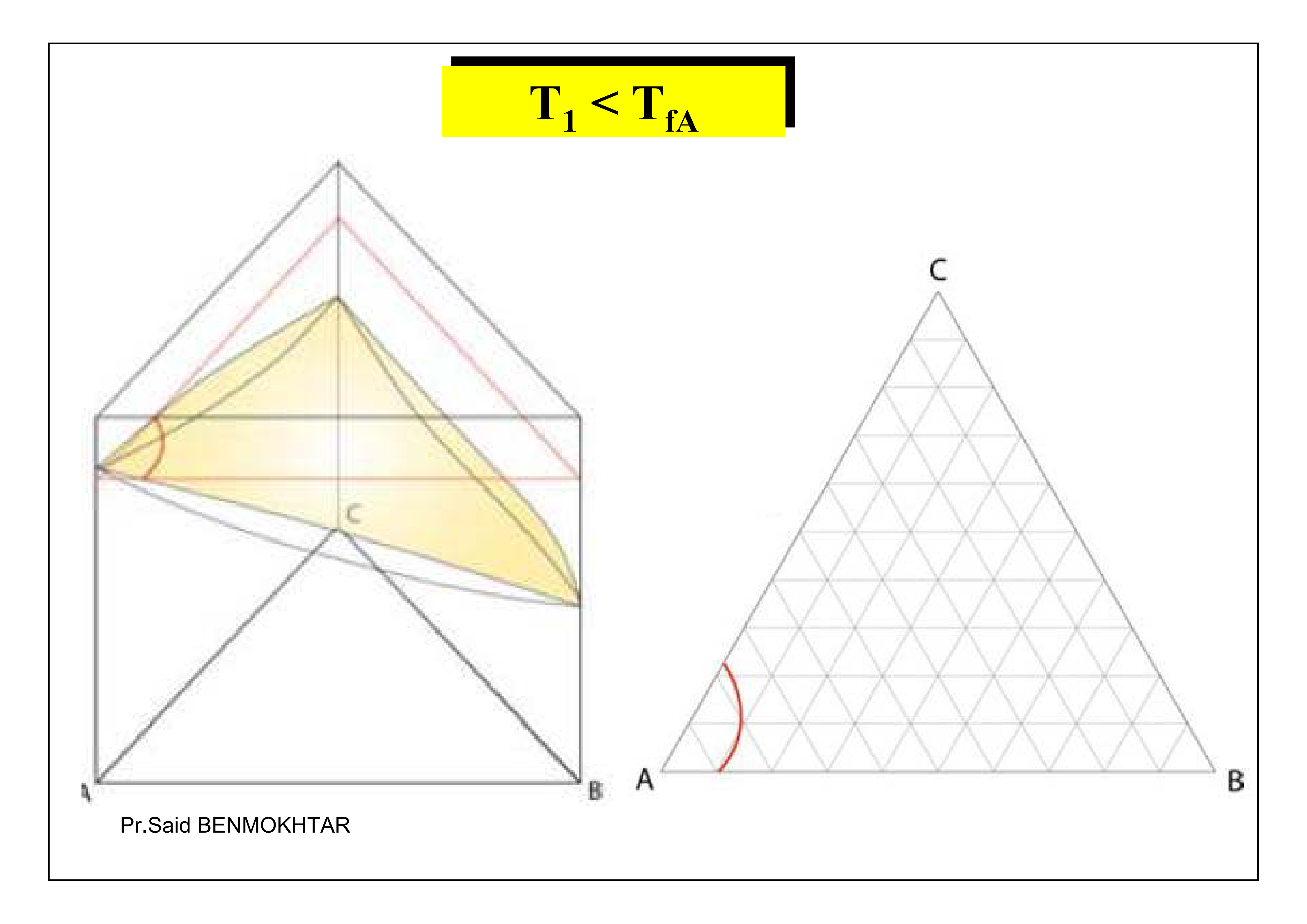
3 éléments complètement miscibles

Pr.Said BENMOKHTAR

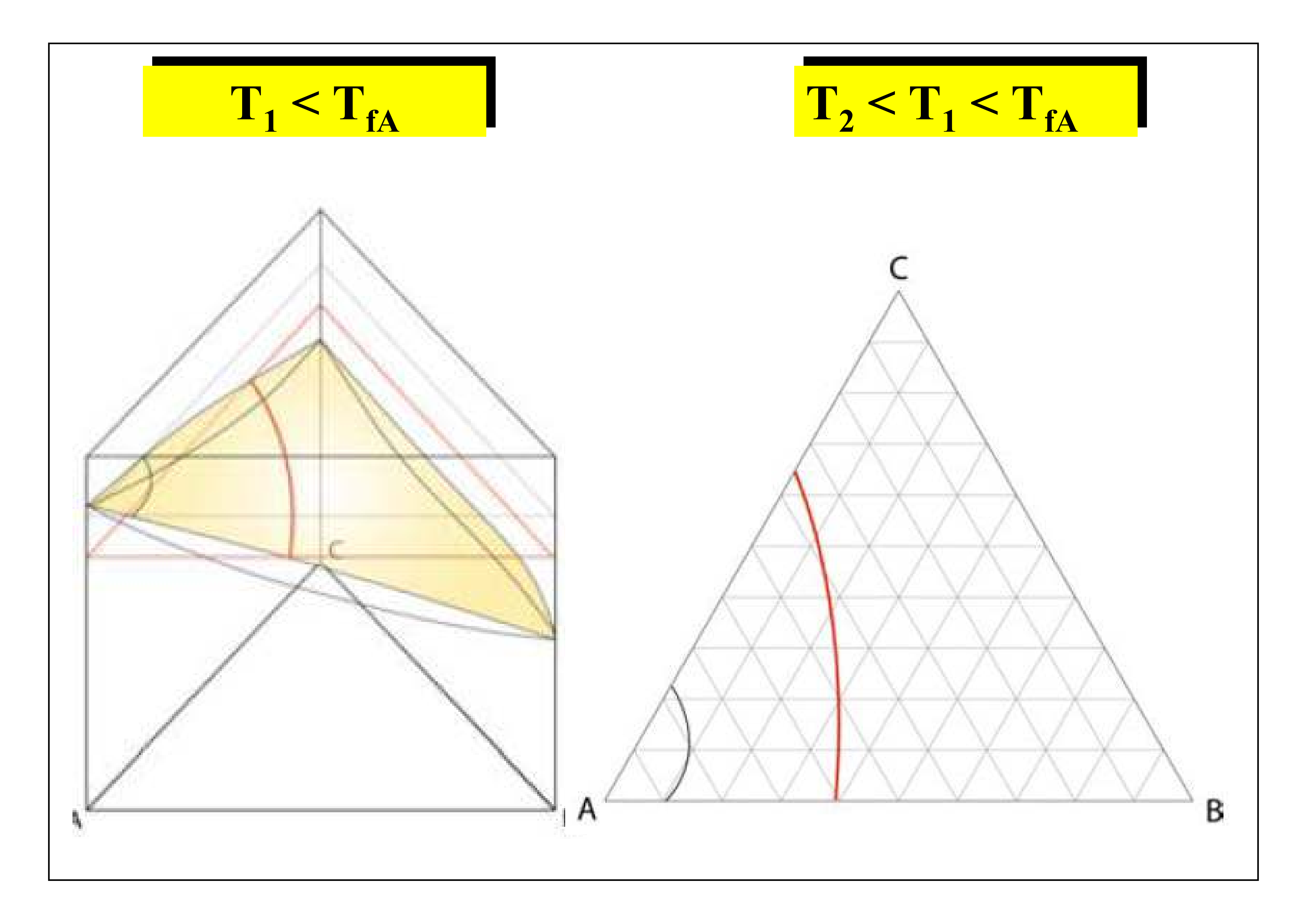

A
C
A
B
C
B
C
A
B
Pr.Said BENMOKHTAR


C
A
B
$T_{fA} > T_{fC} > T_{fB}$
Pr.Said BENMOKHTAR

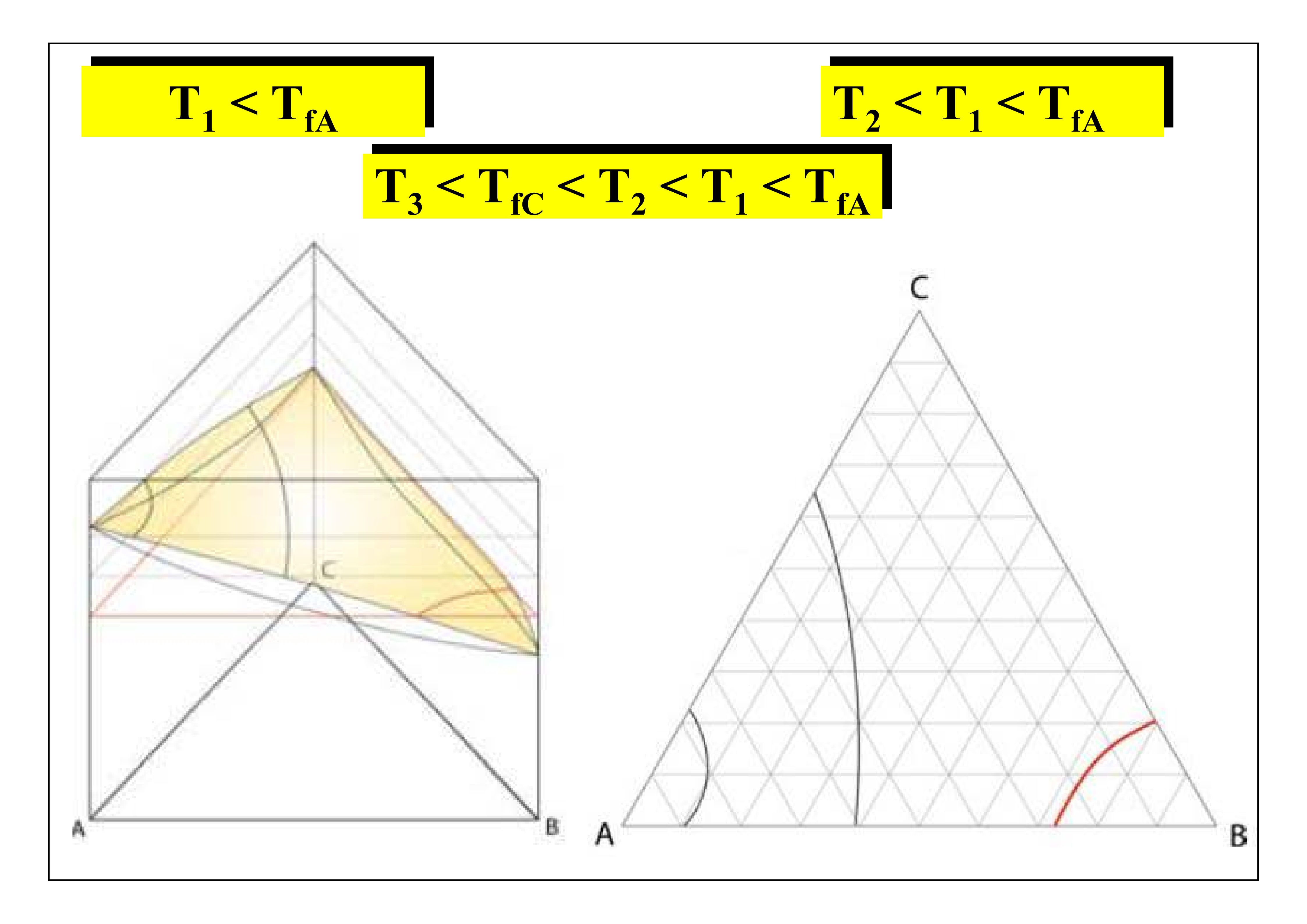
Coupes isothermes

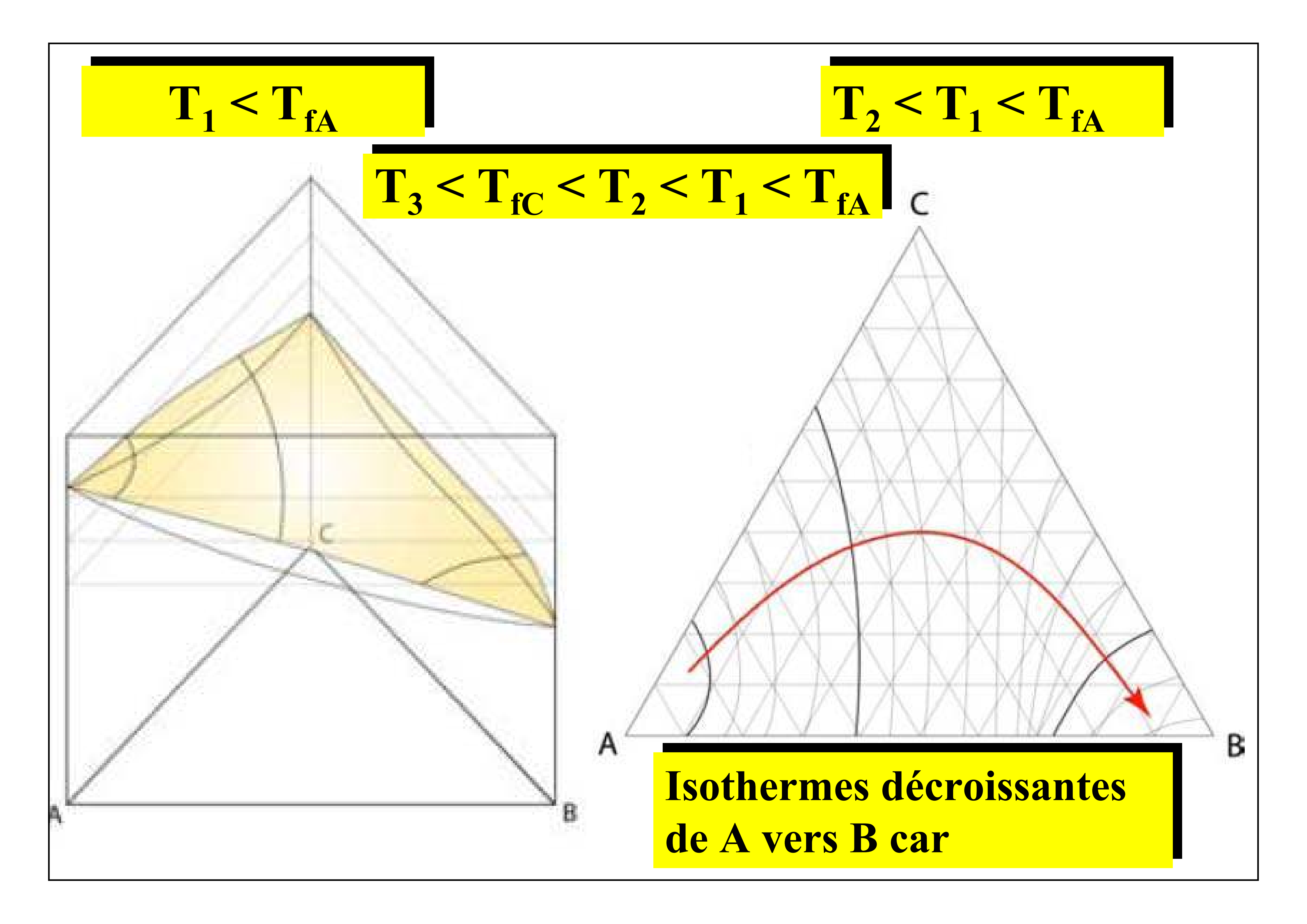


$T_1 < T_{fA}$
C
A
B
C
A
B
Pr.Said BENMOKHTAR



$T_1 < T_{fA}$
$T_2 < T_1 < T_{fA}$
C
C
A
B


$T_1 < T_{fA}$
$T_2 < T_1 < T_{fA}$
$T_3 < T_{fC} < T_2 < T_1 < T_{fA}$
C
A
B
C
A
B


$T_1 < T_{fA}$
$T_2 < T_1 < T_{fA}$
$T_3 < T_{fC} < T_2 < T_1 < T_{fA}$
C
A
B
C
A
B
Isothermes décroissantes
de A vers B car



Meilleurs vœux de réussite à toutes et à tous